GRUNDLINIEN

DER

ANORGANISCHEN CHEMIE

VON

W. OSTWALD



GRUNDLINIEN

DER

ANORGANISCHEN CHEMIE

VON

WILHELM OSTWALD

MIT 122 TEXTFIGUREN



LEIPZIG
VERLAG VON WILHELM ENGELMANN
1900.

MEINER LIEBEN FRAU

HELENE

ZUM DANK FÜR TREUE HILFE

GEWIDMET.

Vorbericht.

Die ersten Ansätze zu dem vorliegenden Werke liegen annähernd um das Doppelte der Zeit zurück, welche von Horaz für das Ausreifen einer litterarischen Arbeit als erforderlich bezeichnet wird, und einzelne Versuche, die dabei gefundenen Schwierigkeiten zu überwinden, haben mich während meiner ganzen Unterrichtsthätigkeit beschäftigt. Die Erkenntnis, dass solche Arbeit ihrer Natur nach unbegrenzt ist, und dass man sie nur abrunden, nicht abschliessen kann, hat in mir endlich den Entschluss gereift, den vorliegenden Versuch der Öffentlichkeit zu übergeben.

Es handelte sich hierbei um die Aufgabe, die gegenwärtigen Anschauungen und Kenntnisse der wissenschaftlichen Chemie derart in den Unterrichtsgang hineinzuarbeiten, dass der Lernende bereits von vornherein mit den neueren Ansichten vertraut gemacht wird, und nicht etwa erst die älteren, unzulänglichen Vorstellungen kennen lernt, um später zu erfahren, dass er sie zu ändern hat. Für diesen Zweck war die Grundform des Lehrbuches, wie sie zur Zeit mit geringen Abänderungen üblich ist, ziemlich weitgehend umzugestalten. Ich habe mich bemüht, dies nur soweit zu thun, als es durch den Zweck geboten erschien, und habe von den bewährten Formen soviel beibehalten, als möglich war. Wenn ich in dieser Beziehung für das Gefühl manches Kollegen zu radikal verfahren bin, so möge bedacht werden, dass es hier mit neuen Flicken auf dem alten Kleide nicht gethan ist. Vielmehr kann etwas Einheitliches nur geschaffen werden, wenn das Ganze aus einem Geiste gestaltet und von einem Plan getragen ist.

Was ich beibehalten habe, ist zunächst die naturhistorische Anordnung des Stoffes. Man könnte vielleicht schon jetzt den Versuch wagen, die Chemie von vornherein als eine rationelle Wissenschaft auf Grund einiger Prinzipien aufzubauen, und die Beschreibung der verschiedenen Stoffe nur als Erläuterungen dieser allgemeinen Gesetze einzuführen.

Was mich hiervon abgehalten hat, ist nächst dem Bedürfnisse des geschichtlichen Zusammenhanges die Erkenntnis gewesen, dass die Mannigfaltigkeit der verschiedenen Stoffe zu gross und ihre Einzelkenntnis zu wichtig ist, als dass eine solche Darstellung gegenwärtig für den Unterricht sich verwerten liesse. So bin ich den Weg gegangen, in den traditionellen Rahmen der naturhistorischen Ordnung nach Elementen und ihren Verbindungen die allgemeinen Gesetze einzufügen, wo sich dazu Anlass und Gelegenheit ergab. Die hierbei zu lösende Aufgabe hat etwas an ein künstlerisches Problem erinnerndes; denn die Einfügungen der allgemeinen Gesetze durften nicht dem zufälligen Anlass anheimgestellt werden, sondern diese mussten ihrerseits eine systematische Ordnung einhalten, welche ihr Verständnis und die Erkennung ihres gegenseitigen Zusammenhanges sicherte. Demgemäss kann ich auch die von mir versuchte Lösung in keiner Weise als eine einzig mögliche ansehen, und ich kann mir zahlreiche andere Wege zu demselben Ziele denken. Aber es schien mir doch der Mühe wert, den Nachweis zu versuchen, dass ein solcher Gang des Vortrages überhaupt möglich ist.

Ein Lehrbuch, welches reformatorische Pläne der geschilderten Art verfolgt, wendet sich naturgemäss an einen zweifachen Leserkreis, die Lehrer und die Schüler, und hat dadurch eine doppelte Aufgabe zu erfüllen, welche die Arbeit nicht wenig erschwert. Ich habe hierbei im Zweifelsfalle stets die Bedürfnisse des Schülers in erster Linie berücksichtigt, und bin dadurch zu einer gewissen Ausführlichkeit der Darstellung gelangt, die nicht nötig gewesen wäre, wenn ich ausschliesslich für den Lehrer geschrieben hätte. Muss der letztere dadurch auch manches „Selbstverständliche“ in den Kauf nehmen, so entsteht ihm andererseits auch eine Bequemlichkeit daraus, dass er den Stoff bereits fertig geformt vorfindet, und an ihm nur die seiner persönlichen Auffassung entsprechenden Änderungen vorzunehmen hat, anstatt die Neugestaltung des Materials für seinen Zuhörer selbst ausführen zu müssen.

Dem Schüler gegenüber habe ich mich zu der Durchführung des Grundgedankens verpflichtet gefühlt, dass ihm ein wirklich systematisch geordneter Stoff geboten wird, der streng in solchem Sinne entwickelt wird, dass das Verständnis des Neuen nur die Kenntnis des Vorausgegangenen, nicht die des später Vorzutragenden voraussetzt. Zur Erleichterung beim ersten Studium sind die Darlegungen, welche zunächst wegen ihres fernerliegenden Inhaltes oder wegen besonderer Schwierigkeiten überschlagen werden können, mit Sternchen gekennzeichnet. Überall habe

ich es mir zum Gesetze gemacht, allgemeine Erörterungen nur dann zu bringen, wenn in Gestalt irgend welcher anschaulicher Thatsachen ein Beispiel vorlag, auf welches jene Betrachtungen anzuwenden waren. Ich habe dabei mich nicht gescheut, auf dieselbe Angelegenheit zu wiederholten Malen zurückzukommen, wenn mir ihre vollständige Erledigung an der Stelle, wo sie zum ersten Male berührt worden war, zu weitführend erschien. Ich hoffe den Verlust an systematischer Strenge, den ein solches Verfahren mit sich bringt, gerade dem Anfänger gegenüber durch die Sicherung einer grösseren Vertrautheit mit dem Gegenstande mehr als ausgeglichen zu haben.

Für die Durchführung des rationellen Aufbaues des chemischen Lehrgebäudes hat sich ein Verfahren als zweckmässig erwiesen, das, wie sich inzwischen herausgestellt hat, von dem jüngst verstorbenen grossen Meister der chemischen Forschung und Lehre, von Robert Bunsen, regelmässig angewendet worden ist. Es besteht darin, dass man nach Feststellung der chemischen Grundbegriffe, aber vor dem Beginn der regelmässigen Beschreibung der Stoffe und ihrer Umwandlungen, eine kurze Übersicht derjenigen chemischen Verhältnisse giebt, die jedem aus dem täglichen Leben geläufig sind. Diese Übersicht schliesst sich zweckmässig an die Einführung des Begriffs der chemischen Elemente; indem für diesen alsbald ein anschaulicher Inhalt gewonnen wird, entsteht der weitere Vorteil, dass man bei der hernach so oft eintretenden Notwendigkeit, Stoffe zu erwähnen, die im System erst an späterer Stelle abgehandelt werden, sich auf das hier Gesagte beziehen kann.

Mit besonderer Sorgfalt bin ich bei der Entwickelung des Ionenbegriffes zu Werke gegangen. Es wird vielleicht nicht genügend beachtet, dass es möglich, ja notwendig ist, diesen Begriff als einen rein chemischen und nicht als einen elektrischen einzuführen. Wenn er auch geschichtlich auf dem zweiten Wege entstanden ist, so beruht doch seine Bedeutung für die Chemie wesentlich darauf, dass er die chemische Thatsache der individuellen Reaktionen der Salzbestandteile zum Ausdruck bringt, und in solchem Sinne habe ich ihn entwickelt. Die elektrolytischen Thatsachen und das Faradaysche Gesetz dienen dann nur zur Erweiterung und Vertiefung des auf chemischem Wege gewonnenen Begriffes. Ich glaube, dass dies der Weg ist, um auch auf einer recht elementaren Stufe des chemischen Unterrichtes die hierher gehörigen Anschauungen einzuführen, ohne zu weitgehende Anforderungen an den Schüler zu stellen.

Hierbei kann ich allerdings meine Überzeugung nicht zurückhalten, dass das Mass der Anforderungen an die intellektuelle Mitarbeit des chemischen Schülers gegen früher gesteigert werden muss. In dem Masse, wie die Chemie aus einer beschreibenden Wissenschaft sich zu einer rationellen entwickelt, stellt sie höhere Ansprüche an die Denk- und Abstraktionsfähigkeit ihrer Jünger. Sie nähert sich in dieser Beziehung mehr und mehr der Physik. Da es ja meist dieselben Schüler sind, welche gleichzeitig Chemie und Physik erlernen, so darf eine Denkthätigkeit, wie sie in der Physik dem Schüler zugemutet wird, auch für die Chemie beansprucht werden. Ich kann nicht verhehlen, dass mich das in den elementaren chemischen Lehrbüchern so oft auftretende bewusste Herabsteigen auf eine niedrigere intellektuelle Stufe gegenüber den für die gleiche Studienzeit bestimmten Lehrbüchern der Physik oder Mathematik stets schwer verdrossen hat. Die bei den jüngeren Physikern so leicht entstehende Vorstellung, dass die Chemie eine Wissenschaft niedrigeren Ranges sei, hat ihre Quelle zu einem erheblichen Teile sicher in dem genannten Umstande.

Stellt so die heutige Chemie grössere Forderungen bezüglich des rationellen Denkens, so gewährt sie doch andererseits dem Schüler eine erhebliche Erleichterung in Bezug auf das rein gedächtnismässige Aneignen des Stoffes. Die zunehmende wissenschaftliche Deutung und Klärung der chemischen Einzelthatsachen erleichtert ihre Einprägung und Anwendung in hohem Grade und gewährt gleichzeitig einen unverhältnismässig viel grösseren intellektuellen Genuss, als ihn das Studium der älteren, wesentlich beschreibenden Chemie zu bieten vermochte. Auf Grund der im Laboratoriumsunterricht während einer Reihe von Jahren gewonnenen Erfahrungen glaube ich behaupten zu dürfen, dass gerade den mit einiger Neigung zum Selbstdenken ausgestatteten Schülern das Studium der Chemie durch ihre Darstellung im modernen Sinne gleichzeitig leichter fällt und lebendiger wird.

Einige Worte wären noch darüber zu sagen, dass das vorliegende Lehrbuch ein Lehrbuch der reinen Chemie sein soll. Es ist auf die angrenzenden Wissenschaften und Künste nur soweit Rücksicht genommen worden, als chemische Fragen dabei ins Spiel kamen. Dies gilt in erster Linie für die chemische Technologie, dann auch für die Medizin, die Landwirtschaft, die Volkswirtschaft u. s. w. Ein Bedürfnis, den „an sich trockenen“ chemischen Stoff durch solche der Sache fremde Zuthaten schmackhafter zu machen, habe ich nicht empfunden und kann

ich auch nicht anerkennen. Der Stoff ist nur solange trocken, als er sich auf eine Aufzählung von Eigenschaften und Sammlung von Darstellungsrezepten beschränkt. Von dem Augenblicke an, wo man ihn wirklich wissenschaftlich bearbeitet, lässt sich an jede einzelne chemische Verbindung so viel Allgemeines und daher Interessantes knüpfen, dass man nur mit einem Zuviel, nicht mit einem Zuwenig der Beziehungen zu kämpfen hat. In dem Masse, wie eine Disziplin wissenschaftlicher wird, tritt auch die Notwendigkeit ein, sie auf ihr eigenes Gebiet zu beschränken.

Damit soll natürlich nichts dagegen gesagt werden, dass der künftige Chemiker sich gediegene Kenntnisse in den erwähnten Nachbargebieten erwerben soll. Im Gegenteil. Diese Kenntnisse werden aber um so gediegener sein, je mehr sie durch besondere, auf dieses Ziel gerichtete Arbeit erworben werden, und die notwendigerweise kargen und unvollständigen Andeutungen, auf die sich ein chemisches Lehrbuch beschränken muss, bedingen eher die Gefahr, dass der Schüler die Dinge zu kennen glaubt, von denen er gelegentlich solche Andeutungen gehört hat und dass er ihr genaueres Studium für entbehrlich hält.

So wäre noch mancherlei zur Erläuterung und Rechtfertigung dessen zu sagen, worin das vorliegende Buch von den anderen, für den gleichen Zweck geschriebenen Werken abweicht. Doch glaube ich das Herausfinden und die Beurteilung dieser Einzelheiten dem kundigen Lehrer überlassen zu sollen. Im Interesse des Schülers habe ich überall vermieden, abweichende Anschauungen den entgegenstehenden gegenüber polemisch zu erörtern. Wenn ich auch die Möglichkeit und Wahrscheinlichkeit von Irrtümern in den Auffassungen, die ich hier als die mir am angemessensten erscheinenden vorgetragen habe, zuzugeben bereit bin, so glaube ich doch die Versicherung aussprechen zu dürfen, dass diese Anschauungen das Ergebnis sorgfältigen Nachdenkens sind. Habe ich doch beispielsweise die drei ersten Kapitel vier- und zum Teil fünfmal umgearbeitet, bis sie die vorliegende Form erhalten haben. Ich bitte daher den Leser, im Zweifelsfalle es für wahrscheinlich zu halten, dass bestimmte Gründe für die vorhandenen Besonderheiten vorgelegen haben. Dies schliesst nicht aus, sondern schliesst es ein, dass ich gegebenenfalls bereitwilligst etwaige Gegengründe zu würdigen bereit bin.

So möge denn dieses Buch, das in gewissem Sinne den Schlussstein einer langen und mit Liebe getriebenen Thätigkeit für die allgemeine Einführung und Verbreitung der durch van't Hoff und Arrhenius geschaffenen neuen Grundlagen der Chemie bildet, den erhofften Nutzen

stiften und neue Truppen für den Siegeszug unserer schönen Wissenschaft werben und ausbilden helfen.

Ich kann diese einleitenden Bemerkungen nicht schliessen, ohne dankend der ausgezeichneten Mitarbeit zu gedenken, welche mir die Herren Böttger, Bodenstein, Brauer, Luther und Wagner dadurch gewährten, dass sie die Probebogen gelesen und mir vielfachen formalen wie sachlichen guten Rat gegeben haben. Herrn Brauer habe ich noch insbesondere für die Herstellung der mehr als hundert für dieses Buch neu gezeichneten Figuren zu danken. Man wird leicht erkennen, dass sie nicht schematisch, sondern nach wirklich zusammengestellten Apparaten entworfen sind; sie enthalten hierdurch einen nicht unwesentlichen Teil von dem auf die Anstellung von Versuchen bezüglichen Lehrinhalt dieses Buches.

Leipzig, 31. Juli 1900.

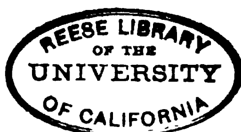
W. Ostwald.

Inhalt.

Metalle.

Berichtigungen.

Seite 13 Zeile 2 v. o. statt der Stelle lies die Stelle.
„ 20 „ 9 v. o. fällt etwas fort.
„ 59 „ 9 v. u. statt — 32° lies — 39°.
„ 74 „ 9 v. o. statt abgezählten lies ab gezählten.
„ 131 „ 12 v. u. statt 2·907 j lies 207 tj.
„ 140 „ 16 v. o. statt das Gefrieren lies der Gefrierpunkt.
„ 170 „ 6 v. u. statt H_2O lies $2H_2O$.
„ 203 „ 5 v. o. statt Cl_2 lies $2Cl_2$.
„ 209 „ 10 v. o. ist rechts $+H_2$ zuzufügen.
„ 209 „ 11 v. o. statt $H+aq$ lies H_2+aq.
„ 209 „ 12 v. o. statt Cl′aq lies 2Cl′aq.
„ 211 „ 9 v. u. ist rechts $+H_2O$ zuzufügen.
„ 212 „ 1 v. u. statt welche lies welchen.
„ 228 „ 7 v. u. statt — 4 × — 17·5 J lies 4 × — 17·5 J.
„ 229 „ 10 v. u. statt $2HClO_3$ lies $4HClO_3$.
„ 287 „ 11 v. u. statt 0° 1·87 lies 0° 1·53.
„ 307 „ 5 v. o. statt 2(m — 2)S lies (m — 2)S.
„ 335 „ 10 v. u. statt Energieverlust lies Energieaufnahme.
„ 338 „ 10 v. u. statt ein lies eines.
„ 367 „ 24 v. u. statt ist das lies in das.
„ 379 „ 21 v. u. statt P_8S_6 lies P_3S_6.
„ 384 „ 12 v. o. statt Stickstoffsäure lies Stickstoffreihe.
„ 398 „ 19 v. u. statt der zum lies die zum.
„ 451 „ 10 v. u. fällt und fort.
„ 464 „ 15 v. o. statt $5H_2O$ lies $6H_2O$.
„ 476 „ 18 v. u. statt das lies da es.
„ 623 „ 6 v. u. statt $(NH_3)_2$ lies $(NH_3)_3$.
„ 633 „ 17 v. o. statt ZnO lies 2ZnO.
„ 713 „ 1 v. o. statt Antimons lies Ammoniaks.



Erstes Kapitel.

Allgemeine Grundlagen.

Chemische Erscheinungen. Die Gegenstände und Vorgänge, aus denen sich die Aussenwelt des Menschen zusammensetzt, bilden das Material der Naturwissenschaft. Wiewohl es im Grunde nur eine Naturwissenschaft giebt, die sich über das eben bezeichnete Gesamtgebiet erstreckt, so hat doch das Bedürfnis nach leichterer Übersicht des Gesamtwissens schon frühzeitig dahin geführt, Unterabteilungen zu machen, in denen man die näher zu einander gehörenden, d. h. ähnlicheren Erscheinungen zusammenfasst. Eine solche Unterabteilung bildet die Chemie.

Die genaue Bestimmung des Inhaltes der Chemie und ihre Abgrenzung anderen, benachbarten Gebieten gegenüber kann an dieser Stelle nicht geschehen, da hierzu Kenntnisse erforderlich sind, welche in diesem Werke erst dargelegt werden sollen. Doch wird es dem Anfänger eine Erleichterung sein, wenn ihm ein Merkzeichen angegeben wird, an dem er die meisten chemischen Erscheinungen erkennen kann, und das ihn somit anleitet, wohin er seine Aufmerksamkeit in erster Linie zu richten hat.

Wir erkennen in der Aussenwelt begrenzte Raumgebiete, die sich von ihrer Nachbarschaft unterscheiden, und nennen diese unterscheidbaren Dinge Körper. Fassen wir einen bestimmten Körper ins Auge, so nehmen wir oft wahr, dass er irgend welche Veränderung erfährt, d. h. dass er sein Verhältnis zu den Sinneswerkzeugen, mittels deren wir ihn wahrnehmen, und sein Verhältnis zu der Umgebung ändert. Solche Änderungen lassen sich in zwei grosse, wenn auch nicht ganz scharf geschiedene Gruppen teilen. Sie betreffen entweder nur eine oder einige wenige Beziehungen und Eigenschaften des betrachteten Körpers, oder sie sind von durchgreifender Art, so dass der betrachtete Körper verschwindet und an seiner Stelle andere Körper mit anderen Eigenschaften auftreten.

Erscheinungen der ersten Art teilt man der Physik zu; solche der letzten Art der Chemie.

Wir nehmen beispielsweise einen bestimmten Körper her, etwa ein Stück Schwefel. Wenn wir es anstossen, so ändert es seinen Ort; es bewegt sich und rollt über den Tisch. Dabei ändert es aber keine seiner anderen Eigenschaften, es behält seine gelbe Farbe, seine Gestalt, sein Gewicht u. s. w. Die Bewegung ist also eine physikalische Erscheinung.

Wir können das Stück Schwefel in heisses Wasser stellen; es nimmt dadurch die Eigenschaft an, auf der Haut die Empfindung der Wärme hervorzurufen; andere Änderungen nehmen wir nicht wahr. Wir reiben das Stück mit einem Tuche: es erlangt die Eigenschaft, leichte Gegenstände, wie Papierschnitzel anzuziehen: es ist elektrisch geworden. Andere Änderungen seiner Eigenschaften sind wieder nicht erkennbar. Auch diese Erscheinungen wird man daher der Physik zuschreiben.

Wir bringen ein Stück Schwefel mit einer Flamme in Berührung. Es entzündet sich und beginnt mit blauer Flamme zu brennen. Dabei macht sich der wohlbekannte Geruch des brennenden Schwefels geltend, und wenn das Brennen einige Zeit gedauert hat, so ist der Schwefel verschwunden, er ist verbrannt. Bei diesem Vorgange ändern sich nicht nur einzelne Eigenschaften des Schwefels, sondern er verschwindet ganz, dass wir ihn überhaupt nicht mehr sehen können. Dass etwas anderes aus ihm geworden ist, können wir aus dem Geruch schliessen, der gleichzeitig aufgetreten ist, und der vorher nicht vorhanden war. In diesem Falle hat also am Schwefel ein chemischer Vorgang stattgefunden.

Solche chemische Vorgänge erkennen wir überall in unserer Umgebung. Das Verbrennen von Petroleum und Stearin in unseren Lampen und Kerzen, von Kohle in den Öfen, die Umwandlung der Nahrungsmittel in den tierischen Organismen, die Vorgänge beim Keimen und Wachsen der Pflanzen, das Rosten des Eisens, das Sauerwerden der Milch, das Verwesen tierischer und pflanzlicher Leichen und zahllose andere Erscheinungen ähnlicher Art kennzeichnen sich als chemische durch den Umstand des Verschwindens vorhandener Körper und des Auftretens neuer mit neuen Eigenschaften. Die Wissenschaft der Chemie hat die Aufgabe, die Gesetze aller dieser Erscheinungen festzustellen.

Die Erfahrung. Bei der Beschreibung der einfachen Erscheinungen, mit denen wir uns eben beschäftigt haben, ist Gebrauch von verschiedenen Begriffen und Denkmitteln gemacht worden, deren wir uns alltäglich bedienen und über die wir daher mit grosser Geläufigkeit verfügen. Für wissenschaftliche Zwecke darf man sich indessen nicht mit den etwas unbestimmten und willkürlichen Gedanken begnügen, welche im gewöhnlichen Leben mit solchen Worten verknüpft werden, sondern sie sind auf ihren Inhalt zu untersuchen und in ihrer Bedeutung bestimmt festzustellen.

Was dem einzelnen Menschen unmittelbar zum Bewusstsein kommt, sind die wechselnden Zustände seines Geistes. Wir unterscheiden bald die inneren Erlebnisse von den äusseren; die ersten sind von unserem Willen abhängig, die letzteren nicht oder nur mittelbar. Wegen dieser Unabhängigkeit nehmen wir an, dass die Erlebnisse solcher Art durch etwas veranlasst werden, was von unserer Person verschieden ist, und nennen die Gesamtheit dieser Dinge die Aussenwelt.

Alle unsere Erlebnisse bilden eine Reihe mannigfaltiger Zustände oder Vorgänge, welche untereinander verschieden sind. Niemals wieder-

holt sich irgend ein Ereignis in ganz derselben Weise, wie es einmal stattgefunden hatte.

Wir würden daher dem Leben gegenüber stehen, wie ein Wanderer im Dunkeln einer ihm völlig unbekannten, weglosen Gegend, wenn sich nicht die Thatsache herausstellte, dass es viele Ereignisse giebt, die sich zwar nicht vollständig, aber doch zu einem grösseren Teil wiederholen. Wenn wir eine Anzahl derartiger Erlebnisse erfahren haben, so sind wir bei dem neuen Eintreten eines solchen im stande, seinen weiteren Verlauf mit Wahrscheinlichkeit vorauszusehen. Ist es ein Ereignis, welches unseren Zustand in irgend einem Sinne beeinflusst, so sind wir im stande, uns darauf einzurichten, dass wir den grössten Nutzen oder geringsten Schaden davon haben.

Die Erkennung derartiger sich zu einem grossen Teile wiederholender Ereignisse nennt man Erfahrung. Diese besteht also darin, dass wir einerseits erkennen, unter welchen Umständen bestimmte Ereignisse eintreten, andererseits den Verlauf der Ereignisse, oder die Reihenfolge ihrer Teile wissen.

Begriffe und Naturgesetze. Mit der Sammlung solcher Ähnlichkeiten und ihrer Unterscheidung von anderen beginnt nicht nur die Wissenschaft, sondern das geistige Leben überhaupt. Auch das Tier, das im Gebüsch Schutz gegen Regen oder gegen Verfolger sucht, thut dies, weil es in ähnlichen Fällen ähnliche Erfolge gefunden hatte. Die allgemeinsten derartigen Beziehungen sind in der Sprache niedergelegt. Jedes Hauptwort wie „Hund“ oder „Stein“ bedeutet, dass eine grosse Reihe von übereinstimmenden Erfahrungen vorliegt, welche bestimmte und immer wiederkehrende Ähnlichkeiten aufweisen. Deshalb bedeutet das Wort Schwefel nicht etwa einen ganz bestimmten Eindruck, den ich zu einer bestimmten Zeit einmalig gehabt habe, sondern es ist die Zusammenfassung wiederholter Eindrücke, welche eine Gruppe verschiedener Merkmale immer zusammen erkennen liessen. Die Gesamtheit der übereinstimmenden Merkmale unter Ausschluss der nicht übereinstimmenden wird dann in einen derartigen Namen zusammengefasst.

So denke ich bei dem Worte Schwefel an einen gelben, festen Stoff, der sich entzünden lässt, bei nicht sehr hoher Temperatur flüssig wird, im Wasser untersinkt, ohne sich darin aufzulösen, und beim Reiben elektrisch wird. An eine bestimmte Gestalt und Grösse des Schwefels denke ich dabei nicht, vielmehr bezeichne ich mit diesem Namen jedes beliebig grosse Stück, an welchem ich die genannten Eigenschaften erkenne. Bei der Bildung des Namens Schwefel ist also durchaus nicht die Gesamtheit aller Eigenschaften eines bestimmten, mir vorliegenden oder gedachten einzelnen Körpers in Betracht gezogen worden. Vielmehr ist auf die Kennzeichnung der Grösse, Gestalt und Herkunft der einzelnen Körper, welche ich mit dem Namen Schwefel belege, keine Rücksicht genommen worden, sondern nur auf solche Eigenschaften, welche unabhängig von diesen Verschiedenheiten bei allen Stücken übereinstimmen.

Ein solches Absehen von Verschiedenheiten an Erscheinungen, die in anderen Beziehungen ähnlich sind, nennt man abstrahieren, und das Ergebnis der Abstraktion, das sich in den einfacheren Fällen in einen Namen verdichtet, nennt man einen Begriff.

Man kann eine und dieselbe Erscheinung offenbar je nach den Ähnlichkeiten, die man berücksichtigt, sehr verschiedenen Begriffen unterordnen. Der Umfang eines Begriffes oder die Anzahl der einzelnen Erscheinungen, die man ihm unterordnen kann, kann um so grösser sein, je geringer die Zahl der Übereinstimmungen ist, um die es sich handelt. An der einen Grenze stehen die Einzelnamen, welche Individuen kennzeichnen, d. h. Objekte, welche als nur einmalig vorhanden gekennzeichnet werden sollen; hier ist die grösste Mannigfaltigkeit vorhanden, und die Verallgemeinerung besteht nur darin, dass dies Objekt während einer gewissen Zeit, seiner Existenzdauer, stets wesentlich dieselben Eigenschaften beibehält.

An der anderen Grenze stehen die Allgemeinbegriffe, wie „Ding“ oder „Objekt“, an denen keine andere Eigenschaft mehr betont wird, als die, dass sie sich von anderen Dingen unterscheiden lassen.

In der Bildung zweckmässiger Begriffe beruht nun die wichtigste Arbeit der Wissenschaften. Ein zweckmässiger Begriff ist aber ein solcher, welcher eine möglichst grosse Zahl von einzelnen Erscheinungen derart umfasst, dass möglichst viel Bestimmtes von jeder ausgesagt wird. Der Inhalt solcher Aussagen wird durch die Naturgesetze angegeben.

Zeit und Raum. Eine der ersten Erfahrungen, die wir machen, ist die des Wechsels von Tag und Nacht. Die ununterbrochene Wiederholung dieses Wechsels von Helle und Dunkelheit in unserer Umgebung hat daher zu einem grundlegenden Begriffe geführt, dem der Zeit. Da dieser Wechsel von unserem Willen ganz unabhängig ist, benutzen wir ihn als einen objektiven Massstab unserer Erlebnisse, und beziehen diese auf die Marken oder Erkennungszeichen, welche uns durch den Wechsel von Tag und Nacht gegeben sind.

Für viele Erlebnisse ist dieser Massstab zu gross. Er wird daher in kleinere Teile geteilt. Den 24sten Teil der Tag- und Nacht-Periode benutzt man unter dem Namen der Stunde als Einheit für die Zwecke des täglichen Lebens. Für wissenschaftliche Zwecke dient der 3600ste Teil einer Stunde oder der 86400ste Teil der ganzen Periode unter dem Namen der Sekunde als Einheit.

Die Erfahrung zeigt uns ferner, dass ungezählte Verschiedenheiten der Dinge nebeneinander in derselben Zeit bestehen können. Die hier vorhandene Mannigfaltigkeit hat sich zu dem Begriffe des Raumes verdichtet, unter welchen alles Allgemeine oder Ähnliche zusammengefasst wird, vermittelst dessen man das gleichzeitig Vorhandene ordnen und überschauen kann.

Die Mannigfaltigkeit, welche man Raum nennt, ist eine dreifache und macht sich in den drei Dimensionen Länge, Breite und Höhe

geltend. Die räumlichen Abmessungen erfolgen entweder nach einer Dimension (Strecken oder Längen), oder nach zweien (Flächen), oder endlich nach dreien (Räume oder Volume).

Als Einheit der Strecke dient die Länge eines in Paris aufbewahrten Platinstabes. Diese beträgt annähernd den 40000000sten Teil des Erdmeridians und sollte ursprünglich genau so viel betragen. Weil man aber zwei Massstäbe von dieser Länge viel genauer miteinander vergleichen kann, als das Verhältnis eines von ihnen zum Erdmeridian ermitteln, so hat man vernünftiger Weise jene Beziehung aufgegeben, und hat eine grössere Anzahl ähnlicher Massstäbe hergestellt und mit jenem genau verglichen.

Diese Massstäbe werden an verschiedenen Orten der Erde aufbewahrt, so dass wenn der eine oder andere von ihnen durch irgend einen Zufall vernichtet werden sollte, doch die Einheit selbst nicht verloren gehen kann.

Man nennt diese Einheit ein Meter; sie beträgt etwas mehr, als die halbe Höhe eines erwachsenen Mannes von mittlerer Grösse. Für wissenschaftliche Zwecke wird das Meter in hundert Teile geteilt, welche Centimeter heissen und abgekürzt cm geschrieben werden. Andere Teilungen in Decimeter und Millimeter, von denen zehn, bez. tausend in einem Meter enthalten sind, werden zweckmässig in der Wissenschaft nicht angewendet. Sind die Grössen, die man auszudrücken hat, viel grösser oder kleiner als ein Centimeter, so schreibt man sie in der Form $m \times 10^n$ cm. Am gebräuchlichsten sind die Exponenten $+5$ und -4. Die Länge von 100000 cm oder 10^5 cm nennt man ein Kilometer; eine deutsche Meile ist also nahe gleich 7×10^5 cm. Die Länge von 10^{-4} cm heisst ein Mikron; sie ist ein Tausendstel Millimeter und steht an der Grenze mikroskopischer Sichtbarkeit; man bezeichnet sie auch mit dem griechischen Buchstaben μ.

Von dem Längenmasse leiten sich die Flächen- und Raummasse ab, indem man ein Quadrat, bez. einen Würfel, dessen Seiten- oder Kantenlänge ein Centimeter beträgt, als Flächen-, bez. Raumeinheit benutzt. Die erstere Einheit heisst ein Quadratcentimeter, abgekürzt qcm, die zweite ein Kubikcentimeter, ccm. Für rein wissenschaftliche Zwecke hält man an diesen Einheiten fest; für die Zwecke des täglichen Lebens und auch in der Wissenschaft benutzt man als Raumeinheit vielfach das Liter, abgekürzt l, welches 1000 ccm enthält und gleich dem Inhalte eines Würfels von 10 cm Kantenlänge ist[1]).

---

[1]) Die Ableitung der Flächen- und Raummasse mit Hilfe des Quadrats und Würfels ist keineswegs eine notwendige oder einzige; man könnte beispielsweise als Einheiten auch das Dreieck und Tetraeder von 1 cm Seite, den Kreis und die Kugel von 1 cm Radius oder 1 cm Durchmesser benutzen. Wohl aber ist die Wahl des Quadrats und Würfels die zweckmässigste, da sie die leichteste Berechnung des Inhaltes von Flächen und Räumen aus gemessenen linearen Grössen gestattet.

Körper und Stoffe. In der Aussenwelt lassen sich leicht Dinge erkennen, die eine bestimmte Raumbegrenzung oder Gestalt haben, indem sie sich durch ihre Eigenschaften von ihrer Umgebung unterscheiden. Solche Dinge nennen wir Körper; jeder Körper ist durch seine Eigenschaften gekennzeichnet, vermöge deren er von seiner Umgebung unterschieden werden kann.

Denken wir uns eine grosse Anzahl verschiedener Körper nebeneinander gelegt und miteinander verglichen, so können wir sie auf verschiedene Weise zu einander in Beziehung setzen. Man kann ihre Grösse und Gestalt betrachten und sie nach diesen räumlichen Eigenschaften ordnen. Man kann aber auch von dieser Beschaffenheit absehen und die anderen Eigenschaften in Betracht ziehen.

Sieht man von der Grösse und Gestalt ab und ordnet die Körper so zu einander, dass solche mit übereinstimmenden anderen Eigenschaften in die gleiche Gruppe gebracht werden, so nennt man die Körper Stoffe. Die Feile, das Messer, der Bohrer und die verschiedenen anderen Gegenstände am Werkzeugbrett sind ebensoviele verschiedene Körper. Sieht man aber von ihrer Gestalt ab und betrachtet sie in Bezug auf ihre anderen, von der Gestalt unabhängigen Eigenschaften, so wird man sie gleich nennen, denn sie bestehen alle aus demselben harten, schweren und zähen Material, welches man Stahl nennt. Stahl ist also der Stoff, aus welchem die genannten Körper bestehen.

Ebenso wird jedermann diese gelben, zerreiblichen, mit blassblauer Flamme brennbaren Stücke Schwefel nennen, gleichgültig, ob sie gross oder klein, regelmässig oder unregelmässig gestaltet seien. Schwefel ist der Name eines Stoffes.

Die Thatsache nun, dass die Sprache eine ziemlich grosse Anzahl von Namen für verschiedene Stoffe besitzt, ist der Ausdruck einer allgemeinen Erfahrung oder eines Naturgesetzes. Es lassen sich die verschiedenen unbelebten Körper ebenso, wie dies bei Tieren und Pflanzen bekannt ist, in bestimmte Arten sondern, von denen jede eine sehr grosse Anzahl von Individuen oder Einzelwesen umfasst, deren Eigenschaften übereinstimmen. Die Anzahl der Arten ist bei Tieren und Pflanzen bekanntlich zwar sehr gross, aber doch unverhältnismässig viel kleiner, als die Zahl der Individuen. Ebenso ist die Zahl der durch ihre Eigenschaften verschiedenen Stoffe zwar sehr gross, aber unvergleichlich kleiner, als die der einzelnen Körper.

Ein anderer Ausdruck dieser Thatsache ist, dass an den Körpern nicht alle denkbaren Zusammenstellungen von Eigenschaften vorkommen, sondern nur bestimmte. Jede solche wirklich vorkommende Zusammenstellung von Eigenschaften kennzeichnet einen bestimmten Stoff, und der Umstand, dass die in der Natur vorkommenden Körper sich in solche Gruppen oder Stoffarten ordnen lassen, stellt ein wichtiges Naturgesetz, das Grundgesetz der Chemie dar. Die Kenntnis der Stoffe nach

ihren Eigenschaften und ihren gegenseitigen Beziehungen ist die Aufgabe der Chemie als Wissenschaft.

Die Eigenschaften. Was wir die Eigenschaften eines bestimmten Stoffes genannt haben, kann sehr verschiedenartig sein. Da bei dem Begriffe des Stoffes von seiner willkürlichen Menge und Form bereits abgesehen ist, können diese nicht als Eigenschaften des Stoffes bezeichnet werden; sie sind Eigenschaften, die einem bestimmten Körper zukommen[1]), nicht aber einem Stoffe.

Eigenschaften, die einem Stoffe zukommen, sind dagegen Farbe, Dichte, Lichtbrechungsvermögen, elektrische Leitfähigkeit und viele andere. Diese Eigenschaften finden sich immer an einem bestimmten Stoffe in bestimmter Weise und von bestimmtem Werte; sie sollen künftig kurzweg Eigenschaften des Stoffes genannt werden.

Daneben giebt es noch andere Eigentümlichkeiten, die an einem gegebenen Körper, der aus dem betrachteten Stoffe besteht, auftreten können, wie Temperatur, elektrische Ladung, Druck, Beleuchtung u. a. m., und die wir nicht seine Eigenschaften, sondern seine Zustände nennen werden. Sie unterscheiden sich von den Eigenschaften im eigentlichen Sinne dadurch, dass sie dem gegebenen Körper willkürlich erteilt, oder an ihm geändert werden können, ohne dass der Stoff ein anderer wird, während die Eigenschaften immer vorhanden sind, wenn der Stoff vorhanden ist.

Von den Eigenschaften eines Stoffes sind seine optischen, d. h. seine Farbe und die Art, wie er das Licht zurückwirft, oder sein Glanz der Beobachtung unmittelbar zugänglich. Dass mein Stück Schwefel gelb ist und das Licht von seiner Oberfläche mässig zurückwirft, sehe ich auf den ersten Blick.

Dass dagegen die Dichte des Schwefels grösser ist, als die des Wassers, erfahre ich erst, wenn ich das Stück Schwefel in Wasser lege und zusehe, ob es schwimmt oder versinkt; da es das letztere thut, so schliesse ich, dass Schwefel dichter als Wasser ist. In welchem Verhältnis er dichter ist, erfahre ich erst, wenn ich einen messenden Versuch anstelle.

Ebenso ist es mit den anderen Eigenschaften des Schwefels; um sie zu ermitteln, ist irgend ein Versuch anzustellen. Das heisst, der Stoff ist unter bestimmte Verhältnisse zu bringen, die von den gewöhn-

---

[1]) Infolge einer leider sehr verbreiteten Unbestimmtheit des Sprachgebrauches findet man in Lehrbüchern und Abhandlungen die beiden Begriffe Körper und Stoff nicht streng auseinander gehalten, sondern derart vermischt, dass man häufig das Wort Körper gebraucht, wo man Stoff meint. Beschreibungen, wie: Schwefel ist ein gelber, brüchiger Körper, statt Stoff, findet man sehr häufig. In diesem Lehrbuche wird zwischen beiden Begriffen streng unterschieden werden, und es ist zu wünschen, dass auch der allgemeine wissenschaftliche Sprachgebrauch in dieser Beziehung festere Gestalt annehmen möge.

lichen verschieden sind, und es ist sein Verhalten unter diesen neuen Bedingungen festzustellen. So erfahre ich, dass der Schwefel ein Nichtleiter der Elektrizität ist, wenn ich ein geladenes Elektroskop mit einem Stückchen Schwefel berühre und feststelle, dass die Goldblättchen nicht zusammenfallen, oder indem ich ein galvanisches Element mit einer elektrischen Klingel unter Zwischenschaltung eines Stückes Schwefel verbinde, ohne dass die Klingel ertönt. Ich erfahre ferner, dass der Schwefel bei nicht sehr hoher Temperatur schmilzt oder in den flüssigen Zustand übergeht, wenn ich ein Stück Schwefel in einem Gläschen erhitze.

Der letzterwähnte Versuch, das Schmelzen des Schwefels, stellt einen Übergang zu einer Reihe anderer Eigenschaften dar, die dadurch gekennzeichnet sind, dass dabei der Stoff selbst seine Beschaffenheit ändert, was er bei den ersten Versuchen nicht gethan hat.

So ist die Fähigkeit des Schwefels, an der Luft erhitzt zu verbrennen, eine solche Eigenschaft. Mischen wir ferner etwas Schwefel mit Eisenpulver, thun das Gemenge in ein dünnwandiges, unten geschlossenes Glasrohr, ein Probiergläschen, und erhitzen es, so macht sich plötzlich eine Feuererscheinung bemerkbar; nach dem Erkalten ist der Schwefel (und auch das Eisen) verschwunden und an seiner Stelle ist ein schwarzer Stoff entstanden, der ganz andere Eigenschaften hat.

Solche Vorgänge, bei denen Stoffe verschwinden und andere entstehen, haben wir bereits als chemische von den physikalischen unterschieden, bei denen die Stoffe bestehen bleiben. Wir werden also die Eigenschaften eines gegebenen Stoffes in physikalische und chemische teilen. Erstere sind die am unverändert bleibenden Stoffe zu beobachtenden Eigenschaften; die letzteren machen sich geltend, wenn die Stoffe in andere verwandelt werden.

* Es wird oft die Frage aufgeworfen, ob solche Vorgänge, wie das Schmelzen bei erhöhter Temperatur oder das Auflösen in einem Lösungsmittel, als chemische oder physikalische aufzufassen sind. Da nichts wesentliches von der Entscheidung dieser Frage abhängt, indem sie offenbar nur Bedeutung in Beziehung auf die willkürliche Systematik hat, so ist ein Streit über sie zwecklos. Halten wir uns an die oben gegebene Definition, so werden wir erkennen, dass der Schwefel mit seinen Eigenschaften allerdings verschwindet, wenn man ihn durch Erhitzen oder durch Behandeln mit einem Lösungsmittel in den flüssigen Zustand übergeführt hat. Er erleidet also eine chemische Veränderung. Da es aber sehr leicht ist, durch Abkühlen oder durch Verdunstung des Lösungsmittels den Schwefel wieder in fester Gestalt mit allen seinen Eigenschaften zurückzuerhalten, so haben Viele diese Änderungen als physikalische bezeichnet. Nun ist es aber im allgemeinen auch möglich, einen chemisch veränderten Stoff aus den neu entstandenen wieder unverändert zurückzuerhalten, wenn auch oft durch verwickeltere Methoden. Es wird also insgesamt besser sein, die bezeichneten Änderungen den chemischen anzugliedern.

Gleichteilige Stoffe und Gemenge. Während man sich im gewöhnlichen Leben für die Kennzeichnung eines Stoffes der sinnfälligen Eigenschaften bedient, welche nur grobe Abstufungen zu unterscheiden gestatten, hat die Chemie die Aufgabe, alle Eigenschaften, die zur Kennzeichnung eines Stoffes im angegebenen Sinne gebraucht werden können, mit möglichster Genauigkeit festzustellen. Eine solche Feststellung ist aber nur möglich, wenn an jedem Teile des Stoffes genau dieselben Eigenschaften vorhanden sind, wie an jedem anderen Teile. Betrachten wir beispielsweise ein Stück Granit, so überzeugen wir uns leicht, dass dieser Stein aus Anteilen besteht, die verschiedene Eigenschaften besitzen. Es finden sich neben weissen, sehr harten Körnern andere weniger harte, von rötlicher Farbe, und dazwischen noch glänzende, ziemlich weiche Blättchen. Die Bestimmung der Eigenschaften eines solchen Körpers würde verschiedene Ergebnisse geben, je nachdem man das eine oder das andere Stückchen der Untersuchung unterwürfe.

Im chemischen Sinne werden wir somit den Granit nicht als einen Stoff bezeichnen können; er ist vielmehr ein Gemenge verschiedener Stoffe. Als Kennzeichen eines Stoffes im chemischen Sinne werden wir fordern müssen, dass er in all seinen abtrennbaren Teilen die gleichen Eigenschaften aufweist. Solche Stoffe nennt man gleichteilig oder homogen, und die Chemie ist demnach die Lehre von den gleichteiligen oder homogenen Stoffen. So einfach dieser Begriff erscheint, so hat es doch eine lange, nach Jahrhunderten zu rechnende Zeit gekostet, bis er mit genügender Klarheit ausgebildet worden ist, und die ältere Geschichte der Chemie als Wissenschaft lässt sich als die Geschichte der Bemühungen um die Herausarbeitung dieses Begriffes bezeichnen. Die Schwierigkeit lag wesentlich darin, dass man Gemenge und gleichteilige Stoffe nicht genügend voneinander unterschied und deshalb die Gesetzmässigkeiten, welche den letzteren eigen sind, den ersteren aber nicht, übersehen musste.

Die Genauigkeit des Eigenschaftsgesetzes. Die Angabe, dass Schwefel dichter ist als Wasser, und dass er bei mässiger Hitze schmilzt, lässt sich viel bestimmter gestalten, wenn man angiebt, in welchem Verhältnis die Dichte des Schwefels grösser ist, als die des Wassers, und bei welcher Temperatur die Schmelzung des Schwefels eintritt.

In ähnlicher Weise lassen sich viele andere, namentlich physikalische Eigenschaften der Stoffe in bestimmtem Masse ausdrücken, und es entsteht die Frage, wie sich verschiedene Proben desselben Stoffes bei messender Bestimmung ihrer Eigenschaften verhalten.

Man könnte sich denken, dass die Stoffe sich hier ähnlich verhalten, wie die Arten der Tiere oder Pflanzen. Die verschiedenen Exemplare einer Art, z. B. der Hausmaus, sind an Grösse, Behaarung, Farbe, Gestalt u. s. w. einander zwar ähnlich, aber nicht vollkommen übereinstimmend; vielmehr weichen sie in Bezug auf ihre Eigenschaften innerhalb gewisser Grenzen voneinander ab. Ebenso könnte man annehmen, dass

verschiedene Proben desselben Stoffes zwar naheliegende Werte ihrer Eigenschaften aufweisen, dass aber die Werte nicht völlig bestimmt sind, sondern innerhalb gewisser Grenzen schwanken.

Die zahllosen Untersuchungen, welche nach dieser Richtung vorgenommen sind, haben gezeigt, dass das Eigenschaftsgesetz der Stoffe genau und nicht nur angenähert gültig ist, dass also die messbaren Eigenschaften verschiedener Proben desselben Stoffes nicht nur annähernd, sondern genau übereinstimmen.

* Es muss alsbald betont werden, dass eine absolute Geltung dieses Gesetzes nicht ausgesprochen werden soll. Das Absolute kann nie Gegenstand der Erfahrung sein, und so ist es überhaupt nicht statthaft, das Wort absolut in Bezug auf irgend eine erfahrungsmässige Beziehung anzuwenden. Der Sinn des Ausspruches ist vielmehr, dass die bisherigen Erfahrungen keine Abweichungen gezeigt haben, welche ausserhalb der Grenzen der möglichen Beobachtungsfehler liegen. Denn eine jede Messung ist nur bis zu einer bestimmten Grenze genau, und irgend welche Schlüsse, die aus Messungen gezogen werden, können nicht weiter gelten, als bis zu dieser Grenze. So kann man auch die Dichte des Schwefels nur mit begrenzter Genauigkeit messen, und wenn man sie an verschiedenen Stücken gleich gefunden hat, so darf man die Gleichheit nur bis zu dieser Grenze behaupten. Der Sinn des Ausspruches, dass die Eigenschaften beliebiger Proben eines Stoffes gleich sind, ist nur der, dass innerhalb der bisher erreichten Fehlergrenzen Abweichungen nicht erkannt worden sind.

* Die Genauigkeit, mit welcher eine Grösse bekannt ist, muss immer in Bruchteilen ihres Wertes ausgedrückt werden, und nicht etwa in benannten Zahlen. Wenn bei der Messung einer Strecke der mögliche Fehler 0·1 cm beträgt, so kann dies eine grosse oder eine kleine Genauigkeit ausdrücken, je nachdem die Strecke lang oder kurz ist. Ist eine Strecke von 20 Metern auf 0·1 cm gemessen, so ist diese Messung recht genau, denn der Fehler beträgt höchstens $^1/_{20000}$ des Wertes. Ist dagegen eine Strecke von drei Centimetern mit einer solchen Fehlergrenze bekannt, so ist die Messung wenig genau, denn der Fehler kann $^1/_{30}$ des gemessenen Wertes betragen.

Reine Stoffe und Lösungen. Man könnte gegen das eben ausgesprochene Gesetz einwerfen, dass beispielsweise der mit dem Namen Wasser bezeichnete Stoff zwar im Grossen und Ganzen übereinstimmende Eigenschaften zu haben pflegt, dass aber die verschiedenen Arten, wie Quellwasser, Regenwasser, Flusswasser, Meerwasser doch deutliche Verschiedenheiten ihrer Eigenschaften zeigen. Indessen kommen diese Unterschiede nicht dem Wasser zu, sondern anderen Stoffen, welche sich dem Wasser aus der Umgebung, in der es sich befindet, beigemischt haben. Durch ein einfaches Hilfsmittel kann man das Wasser von diesen Beimischungen scheiden. Verwandelt man nämlich diese verschiedenen Arten Wasser durch Erhitzen in Dampf und führt den Dampf

durch Abkühlen wieder in flüssiges Wasser über, so erhält man aus allen reines Wasser von völlig übereinstimmenden Eigenschaften. Die „Verunreinigungen" ihrerseits bleiben in den Gefässen zurück, aus welchen man das Wasser verdampft hat.

Auf ähnliche Weise verhalten sich alle anderen Stoffe, mit denen die Chemie sich beschäftigt. Durch geeignete Behandlung, die je nach der Natur des Stoffes verschieden ist, gelingt es, sie von etwa vorhandenen Beimischungen zu befreien, und dann zeigen sie unabhängig von ihrer Herkunft vollkommen gleiche Eigenschaften.

Von dem früher erwähnten Falle mechanischer Gemenge wie der Granit unterscheidet sich dieser des unreinen Wassers in einem wichtigen Punkte. Während beim Granit die Gemenganteile schon mit blossem Auge unterscheidbar sind, und bei anderen, dem unbewaffneten Auge gleichförmig erscheinenden Gemengen unter dem Mikroskop erkannt werden können, ist es beim unreinen Wasser, wie es z. B. im klaren Meerwasser vorliegt, nicht möglich, die Verunreinigung zu sehen. Das schärfste Mikroskop lässt nur durchsichtiges Wasser erkennen, und auch kein anderes Mittel ist vorhanden, irgend welche räumlich unterscheidbare Anteile nachzuweisen. Meerwasser ist demnach zwar ein gleichteiliger Stoff, aber doch kein einheitlicher Stoff im Sinne der Chemie. Denn Meerwasser lässt sich durch das eben angegebene einfache Verfahren der Verdampfung in reines Wasser und in Salz scheiden. Ersteres hat genau die gleichen Eigenschaften, wie irgend welches andere reine Wasser.

Man nennt solche Stoffe, die gleichteilig erscheinen, aber in dem eben entwickelten Sinne nicht einheitlich oder rein sind, Lösungen. Sie unterscheiden sich von den reinen Stoffen vor allen Dingen dadurch, dass ihre Eigenschaften von Fall zu Fall zwar ähnlich, aber doch um messbare Beträge verschieden sind. Diese Verschiedenheiten können alle möglichen Werte innerhalb bestimmter Grenzen annehmen, und dadurch lassen sich die Lösungen von einheitlichen Stoffen unterscheiden. Sie können aus einheitlichen Stoffen durch Vermischen in beliebigen Verhältnissen (innerhalb gewisser Grenzen) hergestellt werden, und ihre Eigenschaften ändern sich stetig mit dem Mischungsverhältnis.

Weitere Unterschiede werden sich ergeben, wenn die allgemeinen Gesetze erörtert werden, denen die einheitlichen Stoffe oder die Stoffe im chemischen Sinne unterworfen sind.

Wieviel Eigenschaften sind zur Kennzeichnung eines Stoffes nötig? Da die Zahl der verschiedenen Eigenschaften, die einem gegebenen Stoffe zukommen, sehr gross ist, und andererseits zwei Dinge nur dann als stofflich gleich bezeichnet werden dürfen, wenn sie in allen ihren Eigenschaften völlig übereinstimmen, so scheint die Aufgabe, zwei Stoffe darauf zu prüfen, ob sie gleich sind oder nicht, unausführbar. Dennoch pflegen die Chemiker nach der Prüfung einiger weniger Eigenschaften die Stoffe mit Sicherheit zu erkennen.

Die Überwindung dieser Schwierigkeit ist durch das früher (S. 6) angegebene Grundgesetz der Chemie möglich gemacht. Man kann dieses Gesetz in seiner Anwendung auf die vorliegende Frage dahin aussprechen, dass wenn zwei Stoffe in einigen wenigen Eigenschaften vollkommen übereinstimmen, sie auch in Bezug auf alle anderen Eigenschaften übereinstimmen.

* Dieses Gesetz ist, wie alle anderen Naturgesetze, nur eine Zusammenfassung beobachteter Thatsachen. Es befiehlt nicht, dass etwas geschehen soll, sondern berichtet nur, wie etwas sich verhält. Deshalb ist auch der dem Rechtsleben entnommene Ausdruck „Gesetz“ für derartige Regelmässigkeiten in den Naturerscheinungen nicht recht geeignet, und man kann ihn nur dann ohne Nachteil gebrauchen, wenn man sich den eben hervorgehobenen Unterschied zwischen einem Naturgesetz und einem Rechtsgesetz ein für alle mal klar gemacht hat.

* **Induktion.** Die Gesamtzahl der unter ein Naturgesetz gehörenden Fälle lässt sich offenbar in zwei Teile sondern: einen kleinen, der die geprüften Fälle umfasst, und einen sehr grossen, in den die Fälle gehören, welche noch nicht der Prüfung unterzogen sind. Denn man kann die Aufgabe, ein Gesetz in allen Fällen zu prüfen, auf die es überhaupt Anwendung findet, vollständig zu lösen nicht unternehmen, da die Arbeit zu gross wäre.

Es wird in der That auch nicht das Bedürfnis einer solchen ganz umfassenden Prüfung empfunden, denn aus der Thatsache, dass das Gesetz in allen zur Beobachtung gelangten Fällen sich als richtig erwiesen hat, kann man mit einem hohen Grade von Wahrscheinlichkeit schliessen, dass es sich auch in künftig zu untersuchenden Fällen in gleicher Weise bewähren wird. Diese Wahrscheinlichkeit wird um so grösser, je mehr Fälle untersucht worden sind, und je unabhängiger die Fälle gewählt worden sind, die zur Prüfung gelangten.

Wenn ein bestimmtes Mass von Wahrscheinlichkeit für die allgemeine Geltung der Beziehung erreicht worden ist, so pflegt man sie als Naturgesetz anzusehen. Indessen bedingt die eben geschilderte Entstehungsgeschichte eines solchen Gesetzes, dass ihm nicht der Charakter der Notwendigkeit anhaftet, und es ist immer möglich, dass nach den vielen bestätigenden Fällen auch solche gefunden werden, die sich dem Gesetze nicht fügen. Wie in solchen Fällen zu verfahren ist, wird später erörtert werden. Einstweilen werde festgehalten, dass alle Naturgesetze aus der Erfahrung entnommene Wahrscheinlichkeitsschlüsse sind.

Man nennt solche Schlüsse Induktionsschlüsse, und das Verfahren zur Gewinnung derselben Induktion. Die Gesamtheit der Naturwissenschaften ist aus solchen Induktionsschlüssen aufgebaut.

Man hat zuweilen das Bedürfnis empfunden, die Naturgesetze auf einen unzweifelhafteren Boden zu stellen, als es der Analogieschluss aus der Erfahrung ist, da man hier keinen Schutz gegen die Möglichkeit eines widersprechenden Falles hat. Indessen ist dieser Boden doch der sicherste, der überhaupt gefunden werden kann, denn der Forscher wird

durch die stetige Beziehung auf die Erfahrung dagegen geschützt, dass er an der Stelle der thatsächlichen Verhältnisse ein Gedankending setzt, das zwar in sich so konsequent wie möglich sein mag, aber die Möglichkeit der Abweichung von den wirklichen Verhältnissen enthält. Die Naturwissenschaften haben aber nicht die Aufgabe, die möglichen, sondern die wirklichen Verhältnisse darzustellen, und dieser Aufgabe können sie nur durch die unmittelbare und ununterbrochene Beziehung auf die Erfahrung gerecht werden.

Die Kennzeichen der Stoffe. Die Anzahl verschiedener Arten Eigenschaften, die man an einem Stoffe messen oder beobachten kann, ist sehr gross und wächst mit dem Fortschritte der Wissenschaft beständig an. Wenn es auch die Aufgabe der Chemie sein muss, alle zugänglichen Eigenschaften an allen Stoffen zu untersuchen, so ist doch naturgemäss eine Verschiedenheit der Wichtigkeit vorhanden, die der Kenntnis der verschiedenen Eigenschaften zukommt. Namentlich für die erste Einführung in die Wissenschaft ist eine Einschränkung der Aufgabe nötig.

Wir werden demnach nur einige wenige Eigenschaften genauer betrachten; so viele, als zunächst zur ausreichenden Kennzeichnung der verschiedenen Stoffe und zur Erläuterung der Beziehungen zwischen ihnen nötig sind.

Die Farbe. Die augenfälligste und am leichtesten zu beobachtende Eigenschaft eines Stoffes ist seine Farbe. Sie bildet daher ein sehr wichtiges Kennzeichen und wird bei jeder Beschreibung angegeben.

Die Farbe eines Körpers kommt dadurch zu stande, dass von dem auffallenden weissen Lichte, in welchem wir ihn beobachten, ein Teil verschluckt wird, während ein anderer durch den Körper hindurchgeht. Das Verschlucken erfolgt wesentlich an Strahlen von bestimmter Wellenlänge oder Farbe, und daher ist das hindurchgetretene Licht ärmer an solchen Strahlen geworden. Die Farbe, welche entsteht, wenn man dem weissen Licht bestimmte Strahlen entzieht, nennt man die Ergänzungsfarbe dieser Strahlen, und zwar entsprechen sich folgende Farben und Ergänzungsfarben

rot	grün
orange	blau
gelb	violett.

Wenn irgend eine von den sechs Farben verschluckt wird, so erscheint die daneben verzeichnete Ergänzungsfarbe. Das Verhältnis ist wechselseitig: verschluckt ein Stoff blaues Licht, so erscheint er orangefarben; verschluckt er orangefarbenes Licht, so erscheint er blau.

Die genannten Farben stellen nur die grossen Gruppen dar; thatsächlich giebt es unbegrenzt viele Farben und ihre Ergänzungsfarben.

Da die Menge des verschluckten Lichtes mit der Dicke der vom Lichte durchstrahlten Schicht zunimmt, so ist die Tiefe oder Stärke der Farbe, in welcher ein Stoff erscheint, von den Verhältnissen abhängig,

welche er dem Durchtritte des Lichtes darbietet, und er wird um so schwächer gefärbt erscheinen, je dünner die Schicht ist.

Man kann diese Erscheinung bequem sichtbar machen, wenn man eine farbige Flüssigkeit in ein keilförmiges Glasgefäss bringt, Fig. 1. Hält man das Gefäss gegen das Licht, so erkennt man nicht nur die Vertiefung der Farbe mit der Schichtdicke, sondern auch häufig eine Änderung im Farbcharakter.

* Eine dünne Schicht einer Lösung von Chromalaun sieht grün aus; eine dicke Schicht, durch welche man helles Licht fallen lässt, erscheint rot.

Bei Flüssigkeiten und Gasen ist die Dicke der Schichten durch die Gestalt der Gefässe gegeben; bei festen Körpern dagegen durch die Grösse der Stücke. In ein solches Stück tritt das Licht hinein, und nachdem es an einer hinteren Fläche eine Reflexion erfahren hat, nach anderer Richtung wieder heraus. Betrachtet man daher eine grössere

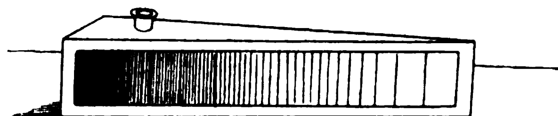


Fig. 1.

Anzahl übereinanderliegender Stücke, so wird deren Gesamtfarbe ungefähr übereinstimmen mit der Färbung, die das Licht beim Durchdringen einer Platte erfährt, deren Dicke gleich dem doppelten Durchmesser eines Kornes ist.

Daher rührt es, dass durchsichtige farbige Stoffe um so heller erscheinen, in je kleinere Stücke sie zerteilt sind, und man muss bei der Kennzeichnung der Farbe eines Stoffes auf diesen Umstand Rücksicht nehmen.

* Ein Krystall von Kupfervitriol ist dunkelblau; beim Zerreiben in einer Reibschale wird er um so heller, je feiner das Pulver wird. Rote Krystalle von Kaliumbichromat werden durch Zerreiben gelb.

Ausser dem aus dem Inneren der Körper kommenden und durch Verschluckung eines Teils veränderten Licht gelangt in das Auge noch ein anderer Teil, der von der Oberfläche unmittelbar zurückgeworfen wird. Dieser Teil ist je nach der Natur der Stoffe verschieden; er ist bei durchsichtigen Stoffen gering und bei Metallen sehr gross. Hiervon hängt der Glanz ab. Er spielt in der Chemie keine sehr grosse Rolle; nur der Glanz der sehr stark reflektierenden Metalle wird wegen seiner auffälligen Beschaffenheit als Kennzeichen benutzt.

Die Formart. Eine zweite, sehr wichtige Eigenschaft der Stoffe liegt in der Art, wie sie den Raum erfüllen. Man unterscheidet Gase, flüssige und feste Körper, und bezeichnet die hier zu Tage tretenden Verschiedenheiten mit dem Namen des Aggregatzustandes. Obwohl dieser Name weit verbreitet ist, so ist er doch wenig passend, denn er hat

zwei Fehler. Der erste und geringere ist seine Länge. Sein zweiter und grösserer Fehler ist aber, dass er eine Ansicht über die Beschaffenheit der Körper zum Ausdrucke bringt, welche nicht ein Ergebnis der Erfahrung, sondern nur eine Vermutung ist. Diese Vermutung besteht darin, dass die Körper aus lauter sehr kleinen Teilchen zusammengesetzt seien, und dass von der Art dieser Zusammensetzung oder „Aggregation" die Eigenschaften des festen, flüssigen und gasförmigen Zustandes abhängen.

Ganz abgesehen von der Frage nach der grösseren oder geringeren Wahrscheinlichkeit dieser Vermutung ist es unzweckmässig, eine solche Unsicherheit in die Bezeichnung thatsächlicher Verhältnisse hineinzunehmen. Wie sich auch die Wissenschaft zu dieser Vermutung stellen mag, die erfahrungsmässigen Eigenschaften der festen, flüssigen und gasförmigen Körper werden dadurch nicht berührt, ob sie richtig oder falsch ist.

Es wird deshalb in diesem Buche ein anderer, von jeder solchen Annahme unabhängiger Name für diese Verhältnisse gebraucht werden, indem die drei Zustände die Formarten der Stoffe genannt werden sollen. Aggregatzustand und Formart bedeutet also dasselbe, und der Ersatz des fünfsilbigen Namens durch einen zweisilbigen wird nicht unwillkommen sein.

Die drei Formarten bezeichnen die Weise, in welcher die Körper den Raum ausfüllen. Ein fester Körper hat eine bestimmte Gestalt und demgemäss auch einen bestimmten Rauminhalt.

Ein flüssiger Körper hat keine bestimmte Gestalt, dagegen einen bestimmten Rauminhalt. Er füllt daher ein Gefäss, in welchem er enthalten ist, nur bis zu diesem Rauminhalte aus. Unter dem Einflusse der Schwere nähert sich die Oberfläche der Flüssigkeiten, soweit sie nicht von starren Wänden begrenzt ist, der Gestalt einer horizontalen Ebene.

Gase haben weder eine eigene Gestalt, noch einen eigenen Rauminhalt. Sie füllen jedes Gefäss, das ihnen dargeboten wird, vollständig aus.

Alle diese Verhältnisse sind noch besonderen Gesetzen unterworfen, die später an gelegener Stelle erörtert werden sollen.

Ob ein Körper fest, flüssig oder gasförmig ist, lässt sich gewöhnlich sehr leicht feststellen, indem man sich der eben angegebenen Kennzeichen bedient. Behält ein auf eine Ebene gelegter Körper seine Gestalt, so ist er fest; breitet er sich aus, indem er nach oben eine Grenzfläche, eine Oberfläche bildet, so ist er flüssig; zeigt er nach keiner Seite eine eigene Begrenzung, so ist er ein Gas. Zwar giebt es Übergänge zwischen den drei Formarten, welche zuweilen die Bestimmung schwierig machen, doch treten solche nicht sehr oft ein, so dass vorläufig davon abgesehen werden kann, sie eingehender zu betrachten.

Ein gegebener Körper behält die Formart, die er zur Zeit besitzt, nicht unter allen Umständen bei. Insbesondere ist es die Temperatur, von deren Betrage die Formart abhängt. Und zwar gilt hier das allgemeine Gesetz, dass bei steigender Temperatur ein fester Stoff flüssig

und diese hebt durch ihr Aufsteigen die Flasche ein wenig nach oben. Dadurch erscheint sie zu leicht.

* Bei der Anstellung von messenden Versuchen sind immer Nebenumstände ähnlicher Art vorhanden, welche das Ergebnis mehr oder weniger beeinflussen. Soll ein genaues Resultat erzielt werden, so muss man diese Nebenumstände kennen und ihren Einfluss entweder vermeiden, oder wenn dies nicht möglich ist, in Rechnung ziehen. In diesen Nebenumständen liegt die eigentliche Schwierigkeit genauer Messungen, und nur durch eine vielseitige Erfahrung, die man sich durch Anstellung der Versuche unter möglichst verschiedenen Bedingungen erwirbt, gelangt man dazu, die Einflüsse soweit zu beherrschen, dass man genaue Messungen erzielen kann. Die Ausführung der Messung selbst ist diesem gegenüber meist eine Kleinigkeit.

Die eben beschriebene Thatsache, dass sich bei der Verbrennung in einem geschlossenen Raume das Gesamtgewicht nicht ändert, obwohl gewisse Stoffe verschwunden und andere entstanden sind, ist allgemein. Welche Stoffe man auch unter solchen Umständen verbrennen mag, niemals tritt eine Änderung des Gewichtes ein.

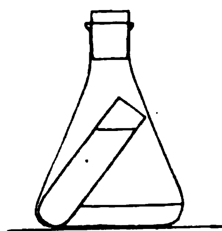


Fig. 3.

Dies Gesetz ist auch nicht auf die Verbrennungen allein beschränkt, sondern gilt für alle chemischen Vorgänge überhaupt. Um dies zu erläutern, kann man folgende Versuche anstellen.

In eine Kegelflasche mit weiter Mündung (einen Kolben nach Erlenmeyer) wird ein weites Probierglas gestellt (Fig. 3). Man bringt von zwei Stoffen, die bei der Berührung chemische Wirkung aufeinander äussern, den einen in das Kegelglas, den anderen in das Probierglas, so dass beide getrennt sind, verschliesst das Kegelglas sorgfältig, bestimmt sein Gewicht und lässt dann durch Neigung des Ganzen die beiden Stoffe miteinander in Berührung kommen. Es tritt dann der chemische Vorgang ein, gewöhnlich unter Erwärmung. Bringt man nach der Abkühlung den Apparat wieder auf die Wage, so zeigt sich sein Gewicht unverändert[1]).

* Eine andere Form, diesen Versuch anzustellen, zeigt Fig. 4. Sie ist bequemer, erfordert aber die besondere Herstellung des zweischenk-

[1]) Als Stoffe, welche chemische Vorgänge hervorrufen, die sich durch auffallende Veränderungen erkennen lassen, sind folgende zu benutzen, meist in konzentrierten Lösungen: Kaliumkarbonat und Chlorcalcium (weisser Niederschlag), Silbernitrat und Kali (schwarzbrauner Niederschlag), Antimontrichlorid und Natriumsulfid (orangeroter Niederschlag), Zinkoxyd und Salzsäure (klare Lösung), Silbernitrat und Eisensulfat (Ausscheidung von metallischem Silber), Jodwasserstoff und Jodsäure (Ausscheidung von Jod), Chloralhydrat und Kali (Bildung zweier Flüssigkeiten).

ligen Glasgefässes, während die zu der ersten Form des Versuches erforderlichen Geräte im Handel zu haben sind.

*Eine noch anschaulichere Gestalt erhält der Versuch, wenn man zwei Apparate von nahezu gleicher Grösse, gleichem Inhalt und gleichem Gewichte herstellt und sie durch die erforderlichen kleinen Zulagegewichte auf der Wage gegenseitig ins Gleichgewicht bringt.

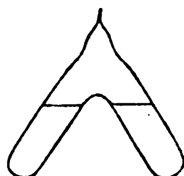


Fig. 4.

*Diese Versuchsanordnung hat den besonderen Vorteil, dass der Auftrieb, den alle Gegenstände durch die Luft erfahren, und der sie um soviel leichter erscheinen lässt, als die verdrängte Luft wiegt, beiderseits gleich gemacht wird. Dadurch bleiben etwaige Änderungen in der Dichte der Luft ohne Einfluss auf das Gleichgewicht, da die Änderungen des Auftriebes an beiden Seiten der Wage in gleichem Betrage stattfinden. Bei genauen Messungen solcher und ähnlicher Art wird dieser Kunstgriff immer angewendet.

Will man sich gegen ein mögliches Entweichen von entstandenen Stoffen durch die Fugen des Stopfens sichern, so erhitzt man den Hals des Gefässes, bis das Glas weich wird, zieht die beiden Teile auseinander, wobei sich das Verbindungsstück zu einer engen Röhre zusammenzieht, und schmilzt diese schliesslich ab. Dann ist der Inhalt ganz von Glas eingeschlossen, und es ist keine Gefahr des Entweichens irgend eines Stoffes übrig. Man nannte dies Verfahren früher den hermetischen Verschluss, nach Hermes Trismegistos, einem mythischen Chemiker des Altertums. Jetzt nennt man es gewöhnlich: in Glas einschmelzen.

Erhaltung des Gewichtes. Die Gesamtheit der eben dargelegten Verhältnisse lässt sich in ein Gesetz von der Erhaltung des Gewichtes zusammenfassen, des Inhaltes, dass durch keinen chemischen Vorgang das Gesamtgewicht der beteiligten Stoffe geändert wird, dass dies Gewicht sich also erhält.

Man kennt auch keinen physikalischen Vorgang, durch welchen eine solche Änderung hervorgebracht wird. Das Erhaltungsgesetz gilt also allgemein.

Das Gewicht eines gegebenen Körpers ist die Kraft, mit welcher er sich der Erde zu nähern strebt. Diese ändert sich mit der geographischen Breite und der Höhe des Ortes über der Meeresoberfläche, ist aber dem Gesetz unterworfen, dass sie sich dabei für alle Körper in gleichem Verhältnis ändert. Wenn also die Gewichte zweier Körper an irgend einer Stelle gleich sind, so bewahren sie auch an allen anderen Stellen diese Gleichheit. Die Verhältnisse irgend welcher Gewichte sind also konstant und vom Orte ganz unabhängig.

Proportional dem Gewicht ist die Masse eines Körpers. Beliebige Körper, deren Gewichte gleich sind, haben auch gleiche Massen, und sind ihre Gewichte verschieden, so stehen sie in gleichem Verhältnisse

wie die Massen. Da die Verhältnisse beliebiger Gewichte vom Orte unabhängig sind, so verhalten sich unter allen Umständen die Massen beliebiger Körper wie ihre Gewichte.

Verbindet man dieses Gesetz mit dem von der Erhaltung des Gewichtes bei allen Vorgängen, so folgt, dass auch die gesamte Masse irgend eines Gebildes durch keinerlei Vorgänge geändert wird, welche innerhalb dieses Gebildes stattfinden.

Häufig bezeichnet man diese beiden Gesetze als das Gesetz von der Erhaltung der Materie, indem man unter Materie in etwas ziemlich unbestimmter Weise ein Etwas versteht, an dem alle Eigenschaften der Körper haften. Durch die Unbestimmtheit des Begriffes Materie kommt indessen auch in das entsprechende Gesetz eine Unbestimmtheit hinein, die nicht in dessen Natur liegt und seinen Inhalt unklarer macht, als er thatsächlich ist. Wir werden deshalb die genauere Form des Gesetzes, welche sich auf das Gewicht und die Masse bezieht, beibehalten.

Einige mechanische Begriffe. Arbeit. Obwohl die Erörterung der Begriffe Masse und Gewicht der Physik angehört und daher vorausgesetzt werden dürfte, soll im Interesse späterer chemischer Betrachtungen das Wichtigste hierüber kurz entwickelt werden.

Um räumliche Veränderungen an den Körpern zu bewirken, bedarf es eines Aufwandes, den wir mit dem Namen Arbeit bezeichnen. Dieser Aufwand oder die Arbeit hängt von der Beschaffenheit des Körpers und der Ortsänderung ab, um welche es sich handelt. Einen sehr einfachen Fall bieten die Bewegungen in der Nähe der Erdoberfläche dar.

Bediene ich mich zur Schätzung der Arbeit der Anstrengung meiner Muskeln, so ergiebt sich folgendes. Um einen gegebenen Körper zu heben, brauche ich eine Arbeit, die um so grösser ist, je grösser die Höhe ist, auf die der Körper gehoben werden soll. Dagegen braucht die Hebung um gleiche aufeinanderfolgende Höhen stets gleiche Arbeit. Im übrigen ist die Arbeit von der Natur des Körpers abhängig und nimmt mit seinem Gewicht zu.

Entsprechend diesen Verhältnissen definieren wir die Arbeit als eine Grösse, welche der Höhe h, um welche ein Körper gehoben wird, und seinem Gewichte w proportional ist. Eine Grösse, welche zwei anderen proportional sein soll, ist deren Produkt proportional. Ist A die Arbeit, so schreiben wir demnach $A = wh$, indem wir den Proportionalitätsfaktor gleich Eins setzen.

* Es ist zuweilen gefragt worden, ob die Arbeit „wirklich“ durch dies Produkt gemessen wird. Eine solche Frage wäre berechtigt, wenn die Arbeit bereits auf irgend eine andere Weise definiert wäre. Dies ist aber nicht der Fall, sondern der Begriff der Arbeit soll erst festgestellt werden. Es steht uns also frei, irgend eine ähnliche Funktion Arbeit zu nennen. Man darf keine von ihnen als falsch oder richtig bezeichnen, sondern sie werden nur verschiedene Grade der Zweckmässigkeit haben, die sich in der grösseren oder geringeren Einfachheit

der entsprechenden Gesetze geltend machen werden. Die oben gegebene Definition der Arbeit hat sich von allen möglichen als die bei weitem zweckmässigste herausgestellt.

Wenn wir einen Stein heben, so leisten wir an ihm Arbeit, oder wir führen ihm Arbeit zu. Andererseits kann der gehobene Stein, indem er fällt, an anderen Körpern Arbeit leisten. Er verliert dann Arbeit, und um ihn in seine frühere Lage zu versetzen, muss man ihm wieder Arbeit zuführen. Wir können daher die Arbeit als mit unserem Stein in veränderlichem Betrage verbunden auffassen und werden seinen Gewinn und Verlust an dieser Grösse mit Plus und Minus wie irgend einen anderen Gewinn und Verlust in Rechnung bringen. Positiv nennen wir die Arbeitsbeträge, welche der betrachtete Körper gewinnt, negativ, die er verliert.

Das Gesetz von der Erhaltung der Arbeit. In der Physik werden mannigfaltige einfache Maschinen beschrieben, wie der Hebel, die schiefe Ebene, das Rad an der Welle, der Flaschenzug u. s. w., welche alle die Eigenschaft haben, dass sie Arbeit von einem Orte an den anderen zu übertragen gestatten. Wenn eine solche Maschine (wir betrachten der Anschauung wegen einen mit Gewichten belasteten Hebel) bewegt wird, so nimmt sie an einem Punkte Arbeit auf und giebt an einem anderen Arbeit aus. Die Erfahrung lehrt nun, dass in allen diesen Maschinen, gleichgültig, wie sie gebaut sind, die geleisteten Arbeiten niemals grösser sind, als die hineingebrachten; beide sind vielmehr gleich.

Rechnen wir die hineingebrachte Arbeit positiv, die herausgenommene negativ, so ist also in allen Maschinen die Summe beider gleich Null.

Man kann dieses Gesetz auch so aussprechen, dass eine gegebene Arbeitsmenge durch Maschinen weder vermehrt, noch vermindert werden kann, sondern sich erhält. Es besteht somit ein allgemeines Gesetz von der Erhaltung der Arbeit.

Die Möglichkeit, ein so einfaches Gesetz auszusprechen, wenn man die Arbeit in der oben angegebenen Weise (S. 20) definiert, ist der wesentlichste Grund für die Wahl dieser Definition.

Wenn wir das eben ausgesprochene Gesetz an der Erfahrung prüfen, so finden wir eine grosse Zahl von Fällen, die mit ihm im Widerspruch zu stehen scheinen. Wir können beständig beobachten, dass Arbeit verschwindet, ohne dass andere Arbeit an ihrer Stelle sichtbar wird. Die in eine aufgezogene Uhr gesteckte Arbeit ist nach Ablauf des Werkes nicht mehr vorhanden, und wir müssen neue Arbeit hineinbringen, um die Uhr in Gang zu halten.

Nun wissen wir auch, dass die Uhren in solcher Beziehung sehr verschieden sind. Eine gewöhnliche Wanduhr muss täglich aufgezogen werden; eine bessere wird bei gleichen Gewichten und gleicher Aufzugshöhe, also mit gleicher Arbeit, eine Woche gehen, und jetzt werden Uhren in den Handel gebracht, welche in einem Aufzug länger als ein

Jahr gehen. Die Arbeitsverluste können also durch Verbesserung des Werkes kleiner und kleiner gemacht werden, und denkt man sich die Verbesserung unbegrenzt fortgesetzt, so werden die Arbeitsverluste gegen Null auslaufen.

Das eben ausgesprochene Gesetz gilt nun ausschliesslich für ideale Maschinen, d. h. solche, in denen keine Arbeitsverluste auftreten. Es stellt also ein Grenzgesetz dar, dem sich die thatsächlichen Erscheinungen zwar annähern, das sie aber nie wirklich erfüllen. Die Berechtigung, ein Gesetz aufzustellen, das nie erfüllt wird, liegt darin, dass der Betrag der Abweichung von dem Gesetz beliebig verkleinert werden kann, also nichts wesentliches darstellt, während die vom Gesetz ausgesprochene Gleichheit der Arbeiten die Beziehung ist, welcher alle Maschinen mehr und mehr angenähert werden können.

Wir erkennen in der Aufstellung dieses Gesetzes das Abstraktionsverfahren, welches S. 3 u. 4 geschildert worden ist. Indem wir von den unregelmässigen und beliebig zu verkleinernden Abweichungen absehen, gelangen wir zu den Verhältnissen, in Bezug auf welche wir einfache Beziehungen aussprechen können.

Die Frage, was denn aus der Arbeit wird, welche bei unvollkommenen Maschinen verloren geht, wird später ausführlich behandelt werden.

Bewegungsenergie. Ausser den eben geschilderten Fällen, in denen Arbeit durch einen Umstand verloren geht, den man Reibung nennt, giebt es noch Fälle, in denen Arbeit verschwindet, ohne dass von Reibung gesprochen werden darf, und bei denen die Verluste nicht beliebig klein gemacht werden können. Dies geschieht beispielsweise, wenn wir einen schweren Körper fallen lassen. Er verliert dabei soviel Arbeit, als seiner Fallhöhe entspricht, hat aber gleichzeitig einen anderen Zustand angenommen, indem er eine gewisse Geschwindigkeit besitzt.

Vermöge dieses Zustandes kann er wieder Arbeit aus sich entwickeln. Dies wird am Pendel sichtbar, bei welchem die Linse, nachdem sie auf eine gewisse Höhe gehoben war, durch den Fall in der Kreisbahn Arbeit verliert, indem sie gleichzeitig Geschwindigkeit annimmt. Ist sie in der tiefsten Lage angelangt, so geht sie über diese hinaus und gewinnt Arbeit, indem sie sich hebt; gleichzeitig nimmt ihre Geschwindigkeit ab, und ist diese Null geworden, so ist das Pendel wieder auf derselben Höhe angelangt, in der es sich anfänglich befunden hatte. Dieser Vorgang wiederholt sich dann immer wieder.

Auch diese Beschreibung gilt nur für den idealen Grenzfall, wo die Reibung zum Verschwinden gebracht ist. Durch die Aufhängung von Kugeln an ausserordentlich dünnen Fäden von Quarz in einem möglichst luftleeren Raume hat man Pendel hergestellt, die mit einem Anstoss viele tausend Schwingungen ausgeführt haben.

Man kann diese Vorgänge offenbar so auffassen, dass man sagt, die Arbeit verwandele sich beim Senken des Pendels in etwas anderes,

was sich in der zweiten Periode der Pendelschwingung wieder in Arbeit zurückverwandeln kann. Und zwar geschieht im idealen Grenzfalle diese gegenseitige Umwandlung vollständig.

Da die Erfahrung weiter ergeben hat, dass noch viele andere Umwandlungen der Arbeit in andere Dinge, die sich wieder in Arbeit zurückverwandeln lassen, vorkommen, so ist es zweckmässig, hierfür einen allgemeinen Namen einzuführen. Wir nennen dieses Ding Energie und beziehen auch die Arbeit unter diesen Begriff. Danach ist Energie Arbeit und alles andere, was aus Arbeit entstehen und sich wieder in Arbeit zurückverwandeln kann. Insbesondere giebt es auch eine in Arbeit verwandelbare chemische Energie.

Der Körper, welcher beim Fall Arbeit verloren hat, besitzt infolge dessen eine Bewegung; Bewegung kann nur durch Verbrauch von Arbeit oder allgemein Energie erzeugt werden. Die besondere Art Energie, welche hier entsteht, kann zweckmässig Bewegungsenergie genannt werden.

Die Bewegung wird durch die Geschwindigkeit gemessen. Diese ist gleich dem Verhältnis des von dem betrachteten Körper zurückgelegten Weges zu der dazu verbrauchten Zeit. Über die Einheiten, in welchen diese beiden Grössen zu messen sind, haben wir bereits (S. 4 u. 5) verfügt; sie sind das Centimeter und die Sekunde. Somit ist auch die Einheit der Geschwindigkeit festgestellt: es ist die Geschwindigkeit, bei welcher ein Centimeter in einer Sekunde zurückgelegt wird, etwa die Geschwindigkeit eines laufenden Käfers.

Messen wir also bei einer Bewegung die Strecke s, die in der Zeit t zurückgelegt wird, so ist die Geschwindigkeit c durch die Definition $c = s/t$ gegeben.

Masse. Nun lehrt der roheste Versuch, dass durch gleichen Arbeitsverbrauch nicht gleiche Geschwindigkeit an beliebigen Körpern hervorgerufen wird. Vielmehr wird die Geschwindigkeit, die etwa ein geworfener Stein bei gleicher Anstrengung annimmt, um so geringer, je grösser der Stein ist. Es kann also auch die Bewegungsenergie nicht durch die Geschwindigkeit allein gemessen werden, sondern es kommt noch ein Faktor dazu, der mit der Grösse des Körpers wächst. Diesen Faktor nennen wir, um von ihm reden zu können, die Masse.

Die Beziehungen zwischen Arbeit, Masse und Geschwindigkeit bei der Umwandlung der Arbeit in Bewegungsenergie kann man sehr gut an der Atwoodschen Fallmaschine untersuchen. Diese besteht aus zwei gleich schweren Körpern, die mittels eines Fadens über ein leicht bewegliches Rad gehängt sind. Wenn der eine Körper gehoben wird, so senkt sich der andere um ebensoviel, die Summe der geleisteten und verbrauchten Arbeiten ist daher hierbei gleich Null. Nun wird an diesem Gebilde eine bestimmte Arbeit geleistet, indem ein kleines Übergewicht einerseits aufgelegt, und nachdem es über eine bestimmte Strecke gefallen ist, wieder abgehoben wird. Dabei ergeben sich folgende Beziehungen.

Nennt man zwei Massen gleich, welche durch die gleiche Arbeit gleiche Geschwindigkeiten annehmen, so kann man durch Zusammensetzung solcher gleicher Massen beliebige Vielfache davon herstellen und somit die Massen messen. Verändert man die Massen und misst die Geschwindigkeiten, welche an ihnen durch gleiche Arbeiten erzeugt werden, so ergeben sich diese nicht etwa umgekehrt proportional den Massen, sondern die Quadrate der Geschwindigkeiten sind den Massen umgekehrt proportional, oder die Produkte aus den Massen und den Quadraten der Geschwindigkeiten sind für gleiche Arbeiten gleich. Für verschieden grosse Arbeiten sind diese Produkte proportional den Arbeiten.

Nennt man also die Masse m und die Geschwindigkeit wie früher c, so ist der Ausdruck mc^2 proportional der Arbeit, welche der bewegte Körper erfahren und in Bewegungsenergie verwandelt hat. Ist A die Arbeit, so wird diese Beziehung dargestellt durch die Gleichung $A = kmc^2$, wo k ein Faktor ist, der von den gewählten Einheiten abhängt.

Einheiten. Über die Einheit der Arbeit ist noch nicht verfügt worden, ebenso noch nicht über die Einheit der Masse, wohl aber über die Einheit der Geschwindigkeit. Man kann also entweder über die Masse oder über die Arbeit noch eine Bestimmung treffen.

Nun ist eine Masse sehr leicht aufzubewahren und in ihrem Verhältnis zu anderen Massen zu messen, wie wir alsbald sehen werden. Dagegen ist die Aufbewahrung und Messung einer bestimmten Arbeitsgrösse viel schwieriger. Man hat sich also dahin entschieden, eine Masse willkürlich festzusetzen. Hierzu dient ein in Paris aufbewahrtes Stück Platin, welches vermöge der Eigenschaften seines Materials und der Sorgfalt der Aufbewahrung eine möglichst grosse Sicherheit gegen Veränderungen gewährt. Auch ist wie bei der Längeneinheit durch die Herstellung zahlreicher genauer Kopien aus gleichem Material Sicherheit gegen zufälligen Verlust der Einheit erreicht worden.

Als Einheit der Masse dient nicht dies Stück selbst, dessen Masse ein Kilogramm genannt wird, sondern der tausendste Teil dieser Masse, welcher ein Gramm, abgekürzt g, heisst. Diese Masse ist sehr nahe gleich der von einem Kubikcentimeter Wasser bei 4° C.

In der Gleichung $A = kmc^2$ ist noch über den Faktor k eine Bestimmung zu treffen. Aus Gründen, die sich hier der Erörterung entziehen, hat man diesen Faktor gleich $1/2$ gesetzt, so dass die Gleichung lautet $A = 1/2\, mc^2$.

Hierdurch ist zunächst die Einheit der Bewegungsenergie festgesetzt. Bewegt sich ein Gramm mit der Geschwindigkeit von einem Centimeter in der Sekunde (abgekürzt cm/sek), so beträgt die Energie $1/2 \cdot 1 \cdot 1^2 = 1/2$. Die Einheit der Bewegungsenergie ist also doppelt so gross, wie dieser Betrag. Vermöge der Gleichung $A = 1/2\, mc^2$ ist auch die Einheit der Arbeit gleich dem Doppelten der Arbeit, die aus der Bewegungsenergie von einem Gramm, das die Geschwindigkeit 1 cm/sek hat, gewonnen werden kann. Diese Einheit heisst ein Erg.

Messen wir sowohl die Arbeit, wie die Bewegungsenergie in den eben festgesetzten Einheiten, so lehrt die Erfahrung, dass bei der Umwandlung von Arbeit in Bewegungsenergie und umgekehrt ebensoviel von der einen verschwindet, wieviel von der anderen entsteht, und dass somit die Summe beider konstant ist. Für diese beiden Energieformen zusammen gilt also auch ein Erhaltungsgesetz.

Gewicht und Masse. Nachdem die Einheit der Arbeit festgestellt worden ist, können die Faktoren, aus denen sie besteht, bestimmt werden. Sie ist für den Vorgang, dass ein schwerer Körper in der Richtung der Falllinie bewegt wird, als das Produkt aus dem Gewichte und dem Wege definiert worden. Nun ist nicht nur in diesem Falle Arbeit zu leisten, sondern noch in vielen anderen Fällen. Diese stimmen darin überein, dass als der eine Faktor der Arbeit eine Strecke oder ein Weg auftritt, über den der betrachtete Körper bewegt werden soll. Der andere Faktor erhält allgemein den Namen Kraft. Eine Kraft liegt also dort vor, wo die Änderung der Lage eines Körpers nicht ohne Arbeitsleistung bewirkt werden kann.

Da die Einheit der Arbeit eben festgestellt worden ist, und die Einheit des Weges als einer Länge durch das Centimeter gegeben ist, so besteht keine Freiheit mehr in der Wahl der Krafteinheit; diese ist vielmehr die Kraft, welche über die Strecke Eins die Arbeit Eins oder ein Erg leistet.

Mittels dieser Definition können wir alsbald berechnen, welchen Wert die Schwerkraft hat. Sie ist, wie erwähnt, mit dem Orte veränderlich; unter mittlerer Breite hat sie den Betrag, dass ein Gramm, wenn es über ein Centimeter fällt, die Geschwindigkeit 44·26 cm/sek annimmt. Nennt man j das Gewicht von einem Gramm, so ist die bei der Bewegung durch 1 cm geleistete Arbeit gleich $j \times 1$ und diese muss gleich der entstandenen Bewegungsenergie sein, nämlich $j = \frac{1}{2} \times 1 \times 44 \cdot 3^2 = 980$. Die Kraft der Schwere beträgt 980, sie ist also fast tausendmal so gross, wie die Krafteinheit.

Zwischen der Schwerkraft und der Masse der Körper besteht eine sehr merkwürdige Beziehung, die experimentell in der bekannten Thatsache zum Ausdruck kommt, dass alle Körper, grosse oder kleine, gleich schnell fallen. Dies ist zwar auch nur ein Grenzgesetz, da es nur gilt, wenn der Widerstand der Luft ausgeschlossen ist; doch lässt sich diese Bedingung experimentell mit sehr grosser Annäherung erfüllen.

Nun haben wir gesehen, dass das Quadrat der Geschwindigkeit, die ein Körper durch eine bestimmte Arbeit annimmt, der bewegten Masse umgekehrt proportional ist (S. 24). Nehmen also zwei verschiedene Massen, wie das beim freien Fall geschieht, über gleiche Strecken fallend gleiche Geschwindigkeiten an, so kann dies nur geschehen, wenn sich die Arbeiten verhalten, wie die Massen. Und da die Strecken in beiden Fällen gleich sind, so folgt, dass sich die Kräfte wie die Massen verhalten müssen. Die Kräfte nennen wir in diesem Falle die Gewichte;

bei schweren Körpern verhalten sich daher die Gewichte wie die Massen.

In Formeln haben wir folgendes. Die beiden Massen seien m_1 und m_2; indem sie durch die gleichen Strecken s fallen, nehmen sie erfahrungsgemäss die gleichen Geschwindigkeiten c an. Die Arbeiten, welche sich in beiden Fällen in Bewegungsenergie verwandeln, betragen, wenn w_1 und w_2 die Gewichte der beiden Körper sind, $w_1 s$ und $w_2 s$; ihnen sind die entsprechenden Bewegungsenergien $^1/_2 m_1 c^2$ und $^1/_2 m_2 c^2$ gleich. Aus den beiden Gleichungen $w_1 s = {}^1/_2 m_1 c^2$ und $w_2 s = {}^1/_2 m_2 c^2$ folgt durch Division $w_1/m_1 = w_2/m_2$ oder $w_1/w_2 = m_1/m_2$, der eben ausgesprochene Satz.

Man darf dies Ergebnis nicht für „selbstverständlich" halten; es ist dies so wenig, dass es noch nicht einmal verständlich ist, d. h. dass noch nicht eingesehen ist, womit diese merkwürdige Proportionalität sonst zusammenhängt. Es handelt sich um ein konstantes Verhältnis zwischen zwei ganz verschiedenartigen Grössen. Die Massen haben mit den Gewichten unmittelbar nichts zu thun, denn sie sind ja nur das Mass für die Bewegungsenergie, die ein Körper bei bestimmter Geschwindigkeit enthält (S. 24). Die Gewichte sind dagegen die Kräfte, vermöge deren die Körper sich der Erde zu nähern bestrebt sind, und welche in der allgemeinen Gravitation zum Ausdruck kommen.

Die Wage. Wegen der allgemeinen Proportionalität zwischen Massen und Gewichten können wir die einen durch die anderen messen. Wählen wir die Gewichtseinheit so, dass sie gleich dem Gewicht ist, welches die Masseneinheit hat, so giebt eine Messung des Gewichtes unmittelbar den Zahlenwert der Masse. Dies geschieht, wenn wir das Gewicht von einem Gramm als Gewichtseinheit annehmen, wie das allgemein geschieht.

Ausser dem Gramm kommen noch dessen Vielfache und Teile vor. Von diesen sind das Kilogramm gleich 1000 oder 10^3 g und das Milligramm oder 10^{-3} g am meisten in Gebrauch. Die anderen Grössen (Dekagramm = 10 g, Hektogramm = 100 g, Decigramm = 0·1 g, Centigramm = 0·01 g) werden nur selten angewendet und sollten im wissenschaftlichen Gebrauche überhaupt nicht vorkommen.

Für den Chemiker hat nun weder die Frage, wieviel Bewegungsenergie sein Objekt bei bestimmter Geschwindigkeit aufnimmt (die Masse), noch auch die Frage, welche Kraft es auf seine Unterlage ausübt (das Gewicht), ein hervorragendes Interesse. Es ist daher einer Erklärung bedürftig, aus welchem Grunde die Wage mit Recht als das wichtigste Instrument der wissenschaftlichen Chemie bezeichnet wird.

Wenn wir Stoffe zu chemischen Zwecken, z. B. Kohle oder Nahrungsmittel kaufen, was ja nach dem Gewicht geschieht, so hat gleichfalls weder die Masse, noch das Gewicht dieser Dinge für uns irgend ein unmittelbares Interesse. Der entscheidende Punkt ist, dass die chemischen Werte, der Nahrungswert, oder die durch Verbrennung

zu gewinnende Wärme der Masse und dem Gewicht gleichfalls proportional sind. In der Masse und dem Gewicht haben wir also ein Mass für den Betrag der chemischen Wirkungen, die die Körper zu leisten vermögen, und wir bestimmen das Gewicht, wenn wir die chemischen Wirkungsbeträge erfahren wollen.

Wie sich dies im einzelnen gestaltet, wird später zu erörtern sein.

* Die Wage des Chemikers, Fig. 5, ist ein zweiarmiger gleicharmiger Hebel. Die Wägung besteht darin, dass man den zu wägenden Körper auf ein Ende des Hebels wirken lässt, und an dem anderen Ende verschiedene bekannte Gewichte sich bethätigen lässt, bis Gleichgewicht eingetreten

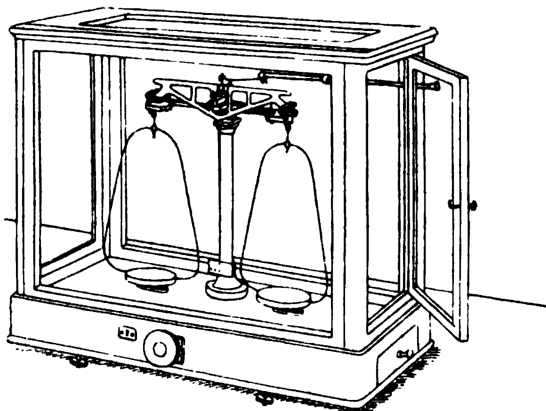


Fig. 5.

ist, d. h. der Hebel sich weder im einen, noch im anderen Sinne dreht. Dann sind die beiden Gewichte gleich, und aus dem Betrage der bekannten aufgelegten Gewichte ergiebt sich das unbekannte Gewicht des Körpers.

* Die im täglichen Leben gebrauchten Wagen unterscheiden sich von denen, die für wissenschaftliche Zwecke dienen, wesentlich nur durch die Empfindlichkeit. Während eine gewöhnliche Kilogrammwage einen Unterschied von einem Gramm noch erkennen lassen wird, einen solchen von einem Zehntelgramm aber nicht mehr, gestatten die besten wissenschaftlichen Wagen noch bei einer Belastung von einem Kilogramm den hundertsten Teil von einem Milligramm, also 0·00001 g zu unterscheiden. Erstere haben also eine Fehlergrenze von 0·001, letztere eine von 0·00000001. In demselben Verhältnis genauer gestatten daher die létzteren die Ermittelung der Gewichts- und Massenverhältnisse.

* Diese Steigerung der Empfindlichkeit der Wage wird dadurch bewirkt, dass die Bewegungshindernisse, die in der Reibung liegen, möglichst klein gemacht werden. Die Drehungsachse des Wagebalkens wird durch eine scharfe Schneide gebildet, die aus hartem Stahl oder Achat

hergestellt ist, und auf einer ebenen Unterlage von hartem Stein ruht. Ebenso sind die Achsen, an denen die Schalen zur Aufnahme der Gewichte und des zu wägenden Körpers hängen, durch Schneiden gebildet, die auf Ebenen ruhen. Die drei Schneiden müssen einander parallel sein und in der gleichen Ebene liegen.

* Damit die Schneiden sich nicht zu schnell abnutzen, dürfen sie nur während der Zeit, dass die Wage benutzt wird, auf der Unterlage ruhen. Es ist daher an jeder guten Wage eine Vorrichtung, um sie zu „arretieren". Diese ist so eingerichtet, dass durch die Drehung eines Knopfes oder einer Kurbel erst die Schalen von den Endschneiden, und dann der Wagebalken von seiner Unterlage abgehoben wird. Die Gewichte u. s. w. werden auf die Schalen gebracht, während sich die Wage in diesem Zustande befindet; indem man dann langsam die Wage „auslöst", kann man sehen, nach welcher Richtung sich die Wage dreht, und ob die Gewichte also zu vermehren oder zu vermindern sind.

* Da eine mittelgute chemische Wage noch Beträge bis 0·0001 g angiebt, so müsste man Gewichte von entsprechender Kleinheit haben, um die Wägungen zu vollenden. Diese sind sehr unbequem zu handhaben, und deshalb ist an den chemischen Wagen eine andere Einrichtung zur Bestimmung der kleinsten Gewichtsbeträge angebracht. Der Wagebalken ist von der mittleren bis zu einer Endschneide in zehn Teile geteilt, und es ist eine Vorrichtung vorhanden, um ein Gewicht von 0·01 g, das die Gestalt und den Namen eines Reiters hat, an beliebigen Stellen auf den Balken zu setzen. Nach dem Hebelgesetz wirkt das Gewicht in demselben Verhältnis geringer, als es näher an der Drehachse angebracht ist. Setzt man also den Reiter beispielsweise um $^3/_{10}$ der Balkenlänge von der Achse entfernt auf, so wirkt er wie ein Gewicht von 0·003 g, und jedes Zehntel des Balkens entspricht einem Milligramm.

* Man braucht demgemäss bei einer Wägung das Gewicht des Körpers mit Gewichten nur bis auf 0·01 g auszugleichen und verschiebt dann den Reiter, bis vollständiges Gleichgewicht eingetreten ist. Die Zehntel und Hundertstel Balkenlänge ergeben dann die Milligramme und deren Zehntel, die den Gewichten zuzurechnen sind.

* Die Herstellung des Gleichgewichts beobachtet man an einem mit dem Wagebalken verbundenen Zeiger, der sich vor einer Teilung bewegt. Da eine gute Wage nicht stehen bleibt, sondern sehr lange nach Art eines Pendels hin- und herschwingt, so beobachtet man die äussersten Lagen des Zeigers, oder die „Ausschläge", und nimmt von ihnen den Mittelwert.

* Für die Vollendung der Wägung ist es nicht zweckmässig, die letzte Ausgleichung durch Verschiebung des Reiters vorzunehmen, wie es eben der Deutlichkeit wegen angenommen wurde. Man bedient sich vielmehr der Thatsache, dass die Änderungen der Mittellage den Übergewichten proportional sind. Hat man die Änderung der Mittellage ein für allemal bestimmt, welche mit der Änderung des Gewichts um ein

Milligramm verbunden ist, so braucht man nur den Reiter auf das nächste volle Zehntel zu setzen, um aus der Abweichung der nun beobachteten Mittellage von der der unbelasteten Wage oder der Nulllage die Bruchteile des Milligramms berechnen zu können, welche die Wage völlig ins Gleichgewicht setzen würden.

Dichte und Räumlichkeit. Die eben betrachteten Hilfsmittel zur Definition und Messung der Massen und Gewichte bilden die Grundlage für die Bestimmung einer wichtigen Eigenschaft, die allen Stoffen zukommt, und die vermöge der grossen Verschiedenheit, die ihre Werte von Stoff zu Stoff zeigen, zu deren Unterscheidung und Kennzeichnung in ausgedehntester Weise benutzt wird. Es ist dies die Dichte und die Räumlichkeit.

Bei der Begriffsbestimmung der „Stoffe" ist ausdrücklich davon abgesehen worden, ihre Masse in Betracht zu ziehen (S. 6), das gleiche gilt für den Raum, den ein gegebenes Stück eines Stoffes einnimmt. Da diese beiden Grössen aber sich gleichzeitig und in gleichem Masse ändern, so ist ihr Verhältnis eine bestimmte Eigenschaft der Stoffe, die nach dem allgemeinen Gesetz für einen gegebenen Stoff unter gegebenen Bedingungen immer denselben Wert haben muss.

Bezeichnet man die Masse einer bestimmten Stoffprobe mit m und den Raum, den sie einnimmt, oder das Volum mit v, so kann man die beiden Ausdrücke m/v und v/m bilden. Den ersten, die Masse in der Volumeinheit, nennt man die Dichte oder das spezifische Gewicht, den zweiten, das Volum der Masseneinheit, nennt man das spezifische Volum; wir wollen es die Räumlichkeit nennen.

Über die Einheiten, in denen diese Grössen gemessen werden, ist bereits verfügt worden; die Einheit der Masse ist das Gramm und die des Volums ist das Kubikcentimeter. Da die Masse durch dieselbe Zahl, wie das Gewicht ausgedrückt wird, so ist die Dichte gleich dem Gewichte des Körpers in Grammen, dividiert durch sein Volum in Kubikcentimetern; daher stammt die Bezeichnung spezifisches Gewicht. Die Räumlichkeit hat den reciproken Wert. Nennt man die Dichte d und die Räumlichkeit r, so besteht die Beziehung $d = 1/r$ und $r = 1/d$.

Gewöhnlich wird von diesen beiden Ausdrücken die Dichte bevorzugt, da wir bei der Betrachtung eines Körpers zuerst seinen Raum mit dem Auge schätzen, und erst wenn wir ihn in die Hand nehmen, zu einer Schätzung seines Gewichtes gelangen; man bezieht daher unwillkürlich das Gewicht auf das Volum und nicht das Volum auf das Gewicht. Für wissenschaftliche Zwecke wendet man besser die umgekehrte Beziehung an. Denn die Masse ist eine unveränderliche Grösse an einem Körper, während das Volum von Druck und Temperatur abhängt; es ist aber rationeller, die veränderliche Grösse auf die unveränderliche zu beziehen, als umgekehrt.

Entsprechend dem allgemein eingebürgerten Gebrauche sollen indessen auch in diesem Buche die Dichten in erster Linie angegeben werden.

Die Messung der Dichte und der Räumlichkeit. Zur Bestimmung des Verhältnisses zwischen Raum und Masse ist die Messung beider Grössen an dem vorgelegten Körper erforderlich. Die Masse wird durch eine Wägung (S. 26) bestimmt; die Bestimmung des Raumes gestaltet sich verschieden, je nach der Formart des Körpers. Am leichtesten ist die Messung bei Flüssigkeiten.

Das unmittelbarste Verfahren besteht darin, dass man ein Gefäss von bekanntem Rauminhalt mit der Flüssigkeit anfüllt, und ihr Gewicht bestimmt. Solche Gefässe kann man je nach der angestrebten Genauigkeit in verschiedener Art herstellen. Ein sehr geschwindes und bequemes Verfahren besteht in der Anwendung eines Gefässes von der in Fig. 6 dargestellten Form, welches den Namen Pipette führt. Es besteht wesentlich aus einer schmalen Röhre mit einer mittleren Erweiterung, und wird gefüllt, indem man das eine Ende in die Flüssigkeit senkt, und an dem anderen Ende saugt. Am oberen Rohre befindet sich eine ringförmige Marke, durch welche ein bestimmter Inhalt abgegrenzt wird, der gewöhnlich eine runde Zahl von Kubikcentimetern beträgt. Beim Füllen wird etwas zu viel Flüssigkeit aufgesaugt, und man lässt dann, indem man das obere Ende der Pipette mit dem Finger zuhält, den Überschuss vorsichtig ablaufen, bis die Flüssigkeit an der Marke steht. Die gefüllte Pipette wird in horizontaler Lage auf die Wage gebracht, wo sie auf einem aus Draht gebogenen Träger ruht, Fig. 6. Hat man vorher die leere Pipette nebst ihrem Träger ins Gleichgewicht gebracht, so giebt die Gewichtszulage unmittelbar das Gewicht der Flüssigkeit.



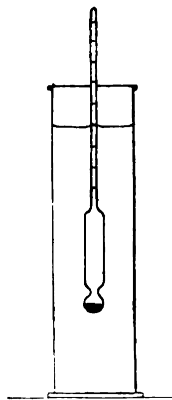
Fig. 6.

Am einfachsten wird die Bestimmung, wenn man eine Pipette anwendet, welche gerade 1 ccm Inhalt hat, und sich ein Gewicht herstellt, welches die leere Pipette nebst ihrem Träger im Gleichgewicht hält. Ein solches Gewicht nennt man entsprechend dem kaufmännischen Gebrauche die Tara. Dann ist das Zulagegewicht unmittelbar gleich der Dichte der Flüssigkeit, da ja der Divisor, das Volum, gleich Eins ist. Eine solche Messung lässt sich mit einem Fehler ausführen, der kleiner als 0·001 ist.

Ein anderes Verfahren beruht auf dem archimedischen Prinzip, nach welchem ein in eine Flüssigkeit versenkter Körper einen Auftrieb erfährt, welcher dem Gewichte der verdrängten Flüssigkeit gleich ist. Man bringt einen aus Glas hergestellten, allseitig geschlossenen Senkkörper, der an einem Haare oder feinen Platindraht hängt, an der Wage ins Gleichgewicht, senkt ihn dann in die zu untersuchende Flüssigkeit und bestimmt die Verminderung seines Gewichtes oder den Auftrieb. Das Volum des Senkkörpers bestimmt man, indem man denselben Versuch in Wasser macht; der Auftrieb in Grammen ist gleich dem Volum in Cubikcentimetern

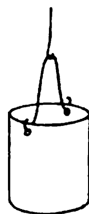
(S. 24). Ist dieser Versuch nicht bei 4⁰ angestellt, so entnimmt man den Tabellen über die Ausdehnung des Wassers das Gewicht von 1 ccm bei der Versuchstemperatur und dividiert damit das des gefundenen Auftriebs.

Auch hier ist es am bequemsten, einen Senkkörper herzustellen, dessen Raum genau gleich ein (oder gleich 10) ccm ist. Der Gewichtsverlust ergiebt dann (bei 10 ccm nach Verschiebung des Kommas um eine Stelle nach links) unmittelbar die Dichte der Flüssigkeit.


Fig. 7.

Endlich bedient man sich zur schnellen Bestimmung der Dichte der Aräometer oder Senkspindeln. Eine solche besteht (Fig. 7) aus einem gläsernen Schwimmer, welcher oben in ein schmales Rohr ausläuft, innerhalb dessen sich eine Skala befindet. Die Spindel ist so eingerichtet, dass sie in der zu untersuchenden Flüssigkeit aufrecht schwimmt. Da ein schwimmender Körper so weit einsinkt, bis das Gewicht der verdrängten Flüssigkeit seinem eigenen Gewichte gleich ist, so ist die Einstellung je nach der Dichte der Flüssigkeit verschieden, und man liest die Skala dort ab, wo die Spindel durch die Oberfläche der Flüssigkeit tritt. Die Skala ist gewöhnlich so eingeteilt, dass sie unmittelbar Dichten abzulesen gestattet. Doch sind auch Skalen anderer Art in Gebrauch, welche je nach ihren Erfindern verschiedene Namen haben, und deren Nullpunkt bei der Dichte des Wassers liegt. Für wissenschaftliche Zwecke haben sie keine Bedeutung.

Dichten fester Körper werden hauptsächlich nach zwei Methoden bestimmt. Meist wägt man sie erst in der Luft und dann in Wasser oder einer anderen Flüssigkeit. Die erste Wägung ergiebt die Masse, die zweite den Gewichtsverlust oder Auftrieb, und daraus das Volum. Falls die zweite Wägung in Wasser erfolgt, so ist der Auftrieb gleich dem Volum (unter Berücksichtigung des Einflusses der Temperatur, s. o.). Muss man, wie bei wasserlöslichen Stoffen, sich einer anderen Flüssigkeit bedienen, so muss deren Dichte nach einer der eben beschriebenen Methoden bestimmt werden, und mit dem erhaltenen Werte muss der Auftrieb dividiert werden. Denn das Volum der Flüssigkeit ist gleich ihrem Gewicht, dividiert durch ihre Dichte (S. 29).


Fig. 8.

*Bei der Ausführung solcher Versuche ist oft Rücksicht darauf zu nehmen, dass die zu untersuchenden Körper nicht in grossen Stücken vorliegen, sondern als Körner oder kleine Stückchen. Man wägt sie daher unter Wasser in einem offenen Gefässe aus Glas oder Platin, wie Fig. 8 andeutet. Vorher ist natürlich das Gewicht des Gefässes unter gleichen Umständen, nämlich in der Flüssigkeit untergetaucht, zu bestimmen.

Ein anderes Verfahren, das namentlich bei kleinen Mengen Anwendung findet, besteht darin, dass man durch Vermischen zweier geeigneter Flüssigkeiten, von denen eine dichter, die andere weniger dicht ist, als der zu untersuchende feste Körper, sich eine Flüssigkeit herstellt, deren Dichte gleich der des Körpers ist. Man erkennt dies daran, dass der Körper in der Flüssigkeit schwebt, ohne zu steigen oder zu sinken. Der Versuch wird angestellt, indem man den Körper erst in eine kleine Menge der leichteren Flüssigkeit bringt, in der er zu Boden sinkt. Dann wird von der anderen Flüssigkeit vorsichtig so lange zugefügt, bis das Schweben eintritt. Meist wird man etwas zu viel von der zweiten Flüssigkeit zugesetzt haben; der Fehler lässt sich aber leicht durch etwas von der leichteren Flüssigkeit verbessern.

Ist das Schweben erreicht, so bestimmt man die Dichte des Gemisches nach einer der S. 30 u. 31 angegebenen Methoden.

* Als schwere Flüssigkeit benutzt man Methylenjodid oder Acetylentetrabromid, als leichte Benzol oder Toluol. Diese Flüssigkeiten sind im Handel zu haben.

Über die Bestimmung der Dichte der Gase wird später das Nötige mitgeteilt werden.

Einfluss des Druckes und der Temperatur auf die Dichte. Es ist bereits erwähnt worden, dass zwar die Masse eines Körpers durch keinen Vorgang eine Änderung erleiden kann, dass aber das Volum sowohl von der Temperatur wie von dem Drucke abhängig ist. Die Dichte eines Stoffes wird also mit diesen beiden Umständen gleichfalls veränderlich sein, und um eine bestimmte Angabe zu machen, muss man beide Werte gleichzeitig angeben.

Nun ist der Einfluss des Druckes im allgemeinen sehr klein. Flüssige Stoffe verringern den Raum, den sie einnehmen, nur um einige Hunderttausendstel ihres Betrages, wenn man den Druck um eine Atmosphäre ändert, und bei festen Körpern ist dieser Einfluss meist noch geringer. Es ist daher nur bei sehr genauen Untersuchungen nötig, auf diese Veränderlichkeit Rücksicht zu nehmen.

Viel grösser ist dagegen der Einfluss der Temperatur. Das Volumen eines gegebenen Körpers wird (mit wenigen Ausnahmen) durch Erhöhung der Temperatur vergrössert. Der Betrag dieser Vergrösserung ist bei den verschiedenen Stoffen sehr verschieden, und wieder bei den Flüssigkeiten im allgemeinen grösser, als bei den festen Körpern. Als ungefähre Schätzung kann man annehmen, dass sich die Flüssigkeiten für jeden Grad um rund ein Tausendstel ihres Raumes ausdehnen. Dies ist indessen nur eine ganz rohe Annäherung, da dieser Betrag nicht nur von Flüssigkeit zu Flüssigkeit verschieden ist, sondern auch mit der Temperatur selbst wechselt. Je höher die Temperatur ist, um so mehr beträgt die verhältnismässige Zunahme des Volums mit der Temperatur.

Bei *genauen* Dichteangaben in Bezug auf Flüssigkeiten ist also die Angabe der Temperatur nötig. Annähernde Angaben, wie sie in

diesem Buche vielfach gemacht werden sollen, beziehen sich auf Zimmertemperatur, etwa 18°.

Die anderen Energieformen. Es ist von den Betrachtungen über vollkommene und unvollkommene Maschinen (S. 22) noch die Frage übrig geblieben, was aus der Arbeit wird, welche bei unvollkommenen Maschinen verschwindet. Um hierauf eine Antwort zu finden, machen wir eine Maschine möglichst unvollkommen, um die von dieser Beschaffenheit herrührende Wirkung so deutlich als möglich zu machen. Wir vermehren mit anderen Worten die Reibung so sehr, dass die Maschine fast die ganze hineingebrachte Arbeit in sich verbraucht und nur wenig nach aussen abgiebt.

Die Folge einer solchen Vermehrung der Reibung sieht man an schlecht gehaltenen Achsenlagern in Betriebsmaschinen, Wagen u. s. w. Solche Teile, welche starke Reibung haben, erwärmen sich. Die genauere Untersuchung lehrt, dass die Wärmemenge, welche in diesem Falle auftritt, der verlorenen Arbeit proportional ist. Da man andererseits aus Wärme wieder Arbeit gewinnen kann, wie dies in Dampfmaschinen geschieht, so ergiebt sich, dass die Wärme auch ein Ding ist, welches man aus Arbeit gewinnen und in Arbeit zurückverwandeln kann. Die Wärme muss also auch gemäss der S. 23 gegebenen Bestimmung eine Art der Energie genannt werden.

Misst man die Wärme in Einheiten, welche gleich der aus einem Erg Arbeit (S. 24) erhaltenen Menge sind, so ergiebt sich, dass die in irgend einer unvollkommenen Maschine auftretende Wärmemenge stets gleich dem Verlust an Arbeit ist. Rechnet man also die Wärme mit, so ist die Gesamtmenge der umgewandelten Energie gleich der in die Maschine gebrachten Arbeit, und es gilt wieder das Erhaltungsgesetz.

Diese Betrachtung lässt sich erweitern. Es giebt noch andere Formen der Energie, die aus Arbeit entstehen und sich in sie verwandeln können. Ein bekanntes Beispiel ist die elektrische Energie, welche mittels der Dynamomaschinen aus Arbeit erzeugt wird und wieder in Arbeit oder in Wärme u. s. w. verwandelt werden kann. Jede dieser Energieformen lässt sich messen, indem man als Einheit die Menge annimmt, welche aus einem Erg Arbeit entsteht.

Ein anderes Beispiel ist die chemische Energie. Die Verbrennung ist (S. 17) ein chemischer Vorgang. Durch die Verbrennung von Kohle in den Dampfmaschinen wird bei weitem die meiste Arbeit erzeugt, welche in der Technik gebraucht wird; diese ist daher ein Umwandlungsprodukt der chemischen Energie.

Für alle diese Formen zusammen gilt nun das Erhaltungsgesetz. Gehen in einem abgeschlossenen Gebilde irgend welche Umwandlungen der Energie vor sich, so bleibt die Gesamtsumme der Energie zu jeder Zeit unverändert, indem für jede entstehende Energiemenge gleichzeitig eine gleichwertige Menge einer anderen Energie verschwindet, und umgekehrt keine Energie verschwindet, ohne dass eine gleichwertige

Menge irgend einer anderen Form entsteht. Eine wesentliche Voraussetzung ist dabei, dass alle Energiemengen in gleichem Masse, z. B. in Erg, gemessen werden.

* Die genauere Erläuterung dieses ausserordentlich wichtigen Gesetzes wird im Laufe unserer weiteren Betrachtungen durchgeführt werden. Hier soll nur noch die Frage berührt werden, wie es denn möglich ist, ein so weites und umfassendes Gesetz aufzufinden und induktiv zu beweisen, d. h. mit hinreichenden Beispielen zu belegen. Die Antwort ist eine geschichtliche.

* In früheren Jahrhunderten beschäftigten sich zahlreiche, zum Teil äusserst geschickte Mechaniker mit der Lösung des Problems des Perpetuum mobile, d. h. mit der Erbauung einer Maschine, welche sich selbst im Gange hält und dabei noch Arbeit nach aussen abgeben kann. Alle diese Bemühungen sind erfolglos geblieben, und es sieht aus, als wäre die Arbeit aller dieser fleissigen und scharfsinnigen Männer vergeblich gewesen.

* Zieht man aber aus diesem Misserfolg den bestimmten Schluss, dass ein Perpetuum mobile unmöglich ist, dass es also unausführbar ist, Arbeit aus nichts zu schaffen, und dass die Maschinen bestenfalls nur den Betrag der hineingesteckten Arbeit wieder herausgeben, so ergiebt sich das positive Gesetz von der Erhaltung der Arbeit in vollkommenen Maschinen. Die weitere Frage, wo denn die in unvollkommenen Maschinen verlorene Arbeit bleibt, hat zu der Erkenntnis geführt, dass die Arbeit sich in andere Formen eines gleichwertigen Dinges, das Energie genannt wird, verwandeln kann, und als endliches Ergebnis der Unmöglichkeit des Perpetuum mobile entwickelt sich das Gesetz von der Erhaltung der Energie, eines der wichtigsten Gesetze der gesamten Naturwissenschaften.

* Ähnliche Entwickelungen vergeblicher Bemühungen zu positiven Gesetzen lassen sich auch in anderen Teilen der Naturwissenschaft erkennen, und wir werden uns auch später mit solchen Fällen zu beschäftigen haben.

Zusammenfassung. Das Entstehen und Verschwinden der Stoffe bei chemischen Vorgängen regt die Frage an, ob diese Änderungen irgend welchen Gesetzen folgen, und es ergiebt sich als eine allgemeine und ausnahmelose Erfahrung, dass das gesamte Gewicht der an irgend welchen chemischen Vorgängen teilnehmenden Stoffe unverändert bleibt. Soviel als die verschwindenden Stoffe zusammen gewogen haben, wiegen auch die neu entstandenen Stoffe insgesamt.

Es gilt also für alle chemischen Vorgänge (und für alle bekannten anderen Vorgänge gleichfalls) das Gesetz von der Erhaltung des Gewichtes.

Dem Gewichte eines gegebenen Körpers ist seine Masse proportional, und zwar ist bei allen Körpern, unabhängig von ihrer sonstigen Beschaffenheit, das Verhältnis zwischen Masse und Gewicht an einem

gegebenen Orte ganz konstant. Folglich gilt auch für alle Vorgänge, einschliesslich der chemischen, das Gesetz von der Erhaltung der Masse.

Die beiden Grössen Gewicht und Masse stehen miteinander in keiner unmittelbaren Beziehung, und das Gesetz ihrer Proportionalität ist ein reines Erfahrungsgesetz.

Eine mittelbare Beziehung ergiebt sich zwischen Masse und Gewicht mit Hilfe des Begriffes der Arbeit. Bezeichnet man mit diesem Namen das Produkt aus einer Kraft in den Weg, über welchen sie sich bethätigt hat, so kann man für die einfachen „Maschinen" das Gesetz aussprechen, dass im idealen Grenzfall durch solche Maschinen die Arbeit weder vermehrt noch vermindert werden kann. Es besteht also bei diesen ein Gesetz von der Erhaltung der Arbeit.

In besonderen Fällen sieht man Arbeit scheinbar verschwinden. Dann lässt sich immer nachweisen, dass gleichzeitig etwas anderes entstanden ist, was der verschwundenen Arbeit proportional ist, und was man wieder in Arbeit umwandeln kann. Bezeichnet man alle solche Dinge, die sich aus Arbeit bilden und in sie verwandeln können, mit dem Namen Energie und misst die verschiedenen Arten der Energie in Einheiten, die sich aus der Umwandlung einer bestimmten, als Einheit angenommenen Arbeitsmenge ergeben, so gilt ein ganz allgemeines Gesetz von der Erhaltung der Energie.

Es giebt verschiedene Arten der Energie. Ausser der Arbeit in dem eben bezeichneten Sinne wurde die Bewegungsenergie, die elektrische, die chemische Energie, die Wärme als solche Arten der Energie gekennzeichnet.

Die Einheit der Energie heisst ein Erg. Sie wurde bestimmt als die doppelte Menge der Bewegungsenergie, die in einem Gramm irgend eines Körpers enthalten ist, wenn dieser die Geschwindigkeit von einem Centimeter in einer Sekunde hat.

Hat der Körper die Masse m und die Geschwindigkeit c, beide in den eben angegebenen Einheiten gemessen, so ist seine Bewegungsenergie gleich $\frac{1}{2} m c^2$.

Wenn ein Gramm unter dem Einflusse der Schwerkraft durch 1 cm fällt, so erlangt es die Geschwindigkeit 44·26 cm/sek. Folglich ist seine Bewegungsenergie gleich 980 Erg. Diese ist aus der Arbeit der Schwere entstanden, welche ihrerseits gleich dem Produkte der Schwerkraft in den Weg ist. Da der letztere gleich Eins (1 cm) ist, so muss die erstere gleich 980 sein. Die Schwerkraft, die auf ein Gramm wirkt, ist also 980 Einheiten gross.

Ein Körper, der n Gramm enthält, nimmt dieselbe Geschwindigkeit an, da erfahrungsmässig alle schweren Körper gleich schnell fallen. Seine Bewegungsenergie beträgt daher 980 n. Folglich ist die Schwerkraft, die auf n g wirkt, 980 n Einheiten gross.

In chemischer Beziehung kommt dem Gewicht und der Masse ein besonderes Interesse dadurch zu, dass die chemische Energie, die man durch die Umwandlung irgend eines Stoffes erlangen kann, seinem Gewicht und seiner Masse proportional ist. Da der Wert der zu chemischen Zwecken dienenden Stoffe, z. B. der Nahrungsmittel oder des Brennmaterials, nach dem Betrage der aus ihnen zu gewinnenden chemischen Energie bemessen wird, so ist das Gewicht auch ein Massstab für den chemischen Wert verschiedener Mengen desselben Stoffes.

Schliesslich seien die Einheiten nochmals zusammengestellt, welche für die Messung verschiedener Grössen gewählt worden sind. Diese Einheiten werden in der Wissenschaft allgemein benutzt und heissen absolute Einheiten:

Einheit der Zeit	Sekunde	sek
Länge	Centimeter	cm
Masse	Gramm	g
Energie	Erg	e

Die beiden letzten Einheiten sind nicht unabhängig voneinander, da man, wenn eine von ihnen gegeben ist, die andere aus ihr mit Hilfe der beiden ersten bestimmen kann.

Von diesen Grundeinheiten leitet man zusammengesetzte Einheiten ab, indem man die entsprechenden Grössen verbindet. So ist die Einheit der Geschwindigkeit die von einem Centimeter in der Sekunde, 1 cm/sek. Die Einheit der Kraft ist die, welche über 1 cm die Arbeit 1 e leistet, wird also durch 1 e/cm dargestellt. Die Einheiten der Fläche und des Raumes sind durch cm^2 und cm^3 gegeben. Die Einheit der Dichte ist 1 g/cm^3, die der Räumlichkeit 1 cm^3/g.

Drittes Kapitel.

Die Verbrennungserscheinungen und der Sauerstoff.

Verbrennung. Unter den chemischen Vorgängen, welche unausgesetzt in unserer Umgebung stattfinden, bilden die Verbrennungserscheinungen eine der ausgedehntesten und wichtigsten Gruppen. Sie haben daher seit jeher das Interesse auf sich gezogen, und an ihnen hat sich ein grosser Teil der wissenschaftlichen Chemie entwickelt.

Eine Verbrennung, etwa die der Kohle im Ofen, oder des Petroleums in der Lampe, hat in ausgesprochener Weise die Eigentümlichkeit chemischer Vorgänge, denn es verschwinden dabei die verbrennenden Stoffe und entstehen neue.

Anscheinend erfolgen die Verbrennungen in solcher Weise, dass dabei das Verschwinden der Stoffe entweder vollständig, wie beim Petro-

leum, oder doch zum grössten Teile, wie bei der Kohle, erfolgt. Denn die im letzteren Falle zurückbleibende Asche beträgt nur einen kleinen Bruchteil vom Gewichte der Kohle.

Dass es aber auch Verbrennungen giebt, bei welchen das Umgekehrte stattfindet, lässt sich an vielen Beispielen nachweisen. Man setzt auf die eine Schale einer Wage einen niedrigen Dreifuss aus Draht, legt ein feinmaschiges Drahtnetz darauf und schüttet auf dieses ein Häufchen feines Eisenpulver. Wenn man den Rand dieses Häufchens mit einer Flamme erhitzt, so beginnt das Eisen zu glimmen und verbrennt allmählich zu einer schwärzlichen, zusammenhängenden, zerreiblichen Masse, welche ganz andere Eigenschaften als das Eisen hat, und daher einen neuen Stoff darstellt.

Da das Verbrennen des Eisens unter diesen Umständen nur in der Nähe zu beobachten ist, so kann man es auch weithin sichtbar machen, wenn man etwas von dem Eisenpulver in die Flamme streut. Jedes Stäubchen verbrennt dann unter Bildung eines glänzenden, sternförmigen Funkens. Auf einem untergelegten Papierbogen findet man hernach Stäubchen eben derselben schwärzlichen Masse, welche beim Verbrennen des Eisens auf dem Drahtnetze entsteht.

Während die Verbrennung auf dem Drahtnetze fortschreitet, beobachtet man, dass die Seite der Wage, auf welcher sich das Eisen befindet, immer schwerer wird und schliesslich mit einiger Gewalt auf die Unterlage aufstösst. Die Verbrennung des Eisens erfolgt also unter Vermehrung des Gewichtes.

Ist die Gewichtsvermehrung bei der Verbrennung allgemein? Da die erste Vermutung, dass Verbrennung und Gewichtsverminderung immer miteinander verbunden seien, nicht zutrifft, so kann man vermuten, dass das umgekehrte stattfindet, d. h. immer Vermehrung des Gewichtes eintritt. Denn dass brennendes Petroleum oder brennender Alkohol sich nicht in Nichts beim Verbrennen auflösen, folgt aus dem Gesetz von der Erhaltung des Gewichtes. Es müssen also neue Stoffe entstehen; hiervon kann man sich leicht überzeugen, wenn man folgende Versuche macht. Man nimmt ein grosses, trockenes Glas und hält es über eine Flamme, so dass diese innerhalb des Glases brennt. Dann beobachtet man, dass sich das Glas alsbald mit einem Hauche beschlägt, der ganz wie der Beschlag von Wasser aussieht, welcher sich an kalten Fensterscheiben bildet. Bei genauerer Untersuchung kann man sich auch überzeugen, dass der Beschlag aus Wasser besteht. Da eine solche Erscheinung nicht eintritt, wenn man das Glas über die nicht angezündete Lampe hält, so folgt, dass sich in der Flamme W a s s e r bildet.

Wenn man ferner ein ähnliches Glas mit Kalkwasser ausschwenkt und in diesem Zustande über die Flamme hält, so bildet sich in dem Kalkwasser eine weisse Masse, die wie Kreide aussieht. Auch diese Erscheinung tritt nur auf, wenn die Lampe angezündet ist.

* Das Kalkwasser für diesen Versuch stellt man her, indem man Kalk mit Wasser zusammenschüttelt und die trübe Flüssigkeit in einer verschlossenen Flasche sich selbst überlässt. Nach einigen Stunden hat sich der Kalk zu Boden gesetzt und man giesst die überstehende klare Flüssigkeit in eine andere Flasche ab. Gewöhnlich wird sie dabei wieder etwas trübe und muss einige Zeit stehen, um sich zu klären.

Diese Versuche zeigen, dass beim Verbrennen der genannten Flüssigkeiten diese zwar verschwinden, dass aber neue Stoffe dabei entstehen, welche nur dadurch, dass sie gasförmig auftreten, sich der unmittelbaren Beobachtung entziehen.

Vorgänge, wie die Bildung des Hauches auf dem Glase und die des weissen Körpers in der vorher klaren Flüssigkeit, vermittelst deren man die Anwesenheit gewisser Stoffe erkennen kann, nennt man **Reaktionen**, und die dazu erforderlichen Stoffe **Reagentien**. Die Bildung des Hauches ist eine Reaktion auf Wasserdampf, und Kalkwasser ist ein Reagens auf einen anderen Stoff, welcher sich ausserdem bei der Verbrennung des Petroleums oder Alkohols bildet.

Um also die Frage, ob bei der Verbrennung des Petroleums oder Stearins eine Vermehrung oder Verminderung des Gewichtes eintritt, zutreffend zu beantworten, muss man dafür sorgen, dass die entstehenden Gase nicht in die Luft entweichen, sondern festgehalten werden. Dies geschieht durch einen Stoff, der unter dem Namen **Natron** im Handel käuflich ist und sich als eine weisse, in Stangen oder unregelmässige Stücke geformte feste Masse darstellt. Man füllt mit diesem Stoffe locker den oberen Teil eines Lampencylinders, wobei man ihn am Herabfallen durch ein eingeklemmtes Drahtnetz hindert, und bringt den Cylinder so auf die Wage, dass man ein kleines Lämpchen oder eine Kerze unter ihn setzen kann (Fig. 9). Hat man das Ganze ins Gleichgewicht gebracht und zündet nun das Lämpchen an, so senkt sich gleichfalls nach einiger Zeit die Seite der Wage, an welcher sich die Lampe befindet, zum Beweis, dass auch Petroleum und Stearin sich beim Verbrennen in Stoffe verwandeln, welche schwerer sind, als der verschwindende Anteil des Brennmaterials.

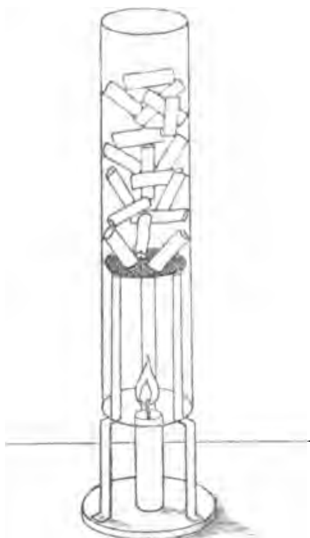


Fig. 9.

Aus diesen Versuchen können wir den allgemeinen Schluss ziehen, dass die Verbrennung in der chemischen Einwirkung der brennbaren Stoffe auf irgend einen anderen Stoff besteht, der mit ihnen zu neuen

Stoffen zusammentritt. Denn nach dem Gesetz von der Erhaltung des Gewichtes kann die Gewichtsvermehrung bei der Verbrennung nur dadurch zu stande kommen, dass sich ein anderer mit Gewicht behafteter Stoff den verbrennenden Stoffen zufügt.

Diesen Stoff wird man in der Luft suchen, da sonst keine Möglichkeit des Zutrittes wägbarer Stoffe bei den betrachteten Vorgängen vorhanden ist.

Verhalten der Luft bei der Verbrennung. Um daher den Vorgang der Verbrennung in dieser Richtung genauer kennen zu lernen, müssen wir den Vorgang gegen die übrige Aussenwelt derart abschliessen, dass wir sämtliche Veränderungen untersuchen können, welche an den beteiligten Stoffen stattfinden. Wir nehmen deshalb die Verbrennung in einem geschlossenen Raume, einer gläsernen Flasche vor.

Das erste, was wir hierbei bemerken, ist, dass in einem gegebenen Luftraume nicht beliebige Mengen Öl verbrannt werden können, sondern dass die verbrannten Mengen um so grösser sind, je grösser der Luftraum ist. In der Luft ist also etwas enthalten, was zum Brennen nötig ist.

Indessen besteht die Luft nicht ausschliesslich aus diesem Etwas. Welcher Art auch die Stoffe sind, die man in einer gegebenen Menge Luft verbrennt, es gelingt niemals, dabei die ganze Menge Luft zu verbrauchen, es bleiben vielmehr etwa $^4/_5$ davon zurück. In diesem Rest kann man keine Verbrennung mehr hervorrufen; auch zeigt eine genauere Untersuchung, dass das übrigbleibende Gas andere Eigenschaften hat, als die Luft. Hieraus ist zu schliessen, dass die Luft kein einheitlicher Stoff ist, sondern ein Gemenge (eine Lösung) aus einem für die Verbrennung notwendigen Stoffe und einem anderen, der keine Verbrennung bewirkt.

Der Sauerstoff. Dass die Fähigkeit der Luft, die Verbrennung zu unterhalten, auf der Anwesenheit eines gasförmigen Stoffes beruht, welcher nicht die ganze Luft ausmacht, sondern nur etwa ihren fünften Teil, wurde gegen Ende des achtzehnten Jahrhunderts durch den aus Stralsund gebürtigen Chemiker Scheele ausgesprochen. Scheele bestätigte seine Ansicht, die den damals gebräuchlichen Vorstellungen von der „elementaren“ Beschaffenheit der Luft widersprach, dadurch, dass er einen Stoff herstellen lehrte, der die Fähigkeit, Verbrennungen zu unterhalten, in weit höherem Grade besitzt, als die gewöhnliche Luft, und dabei keinen Rückstand hinterlässt, welcher die Verbrennung nicht mehr unterhalten kann.

Scheele erhielt sein Gas, das er Feuerluft nannte, durch Glühen des unter dem Namen Salpeter wohlbekannten Stoffes. Später gewann er es auf gleiche Weise aus dem Mineral Braunstein.

Unabhängig von Scheele entdeckte Priestley etwas später denselben Stoff; er stellte ihn durch Glühen eines rotgelben Stoffes dar, welcher Quecksilberoxyd heisst.

Dieser letztere Versuch eignet sich als der bequemste zur Wiederholung. Das rotgelbe Pulver Quecksilberoxyd wird in ein mehrfach gebogenes Rohr aus schwer schmelzbarem Glase gebracht (Fig. 10). Das Rohr ist mit einem durchbohrten Stopfen verschlossen, welcher ein schmales Rohr mit einem Gummischlauch trägt. Wird nun das Rohr mit dem darin befindlichen Quecksilberoxyd erhitzt, so färbt sich dies zunächst dunkler, fast schwarz. Nach einiger Zeit bildet sich neben der erhitzten Stelle ein metallisch glänzender Beschlag am Rohre aus. Bringt man das Ende der Gasleitungsröhre unter Wasser, so sieht man Gasblasen aufsteigen.

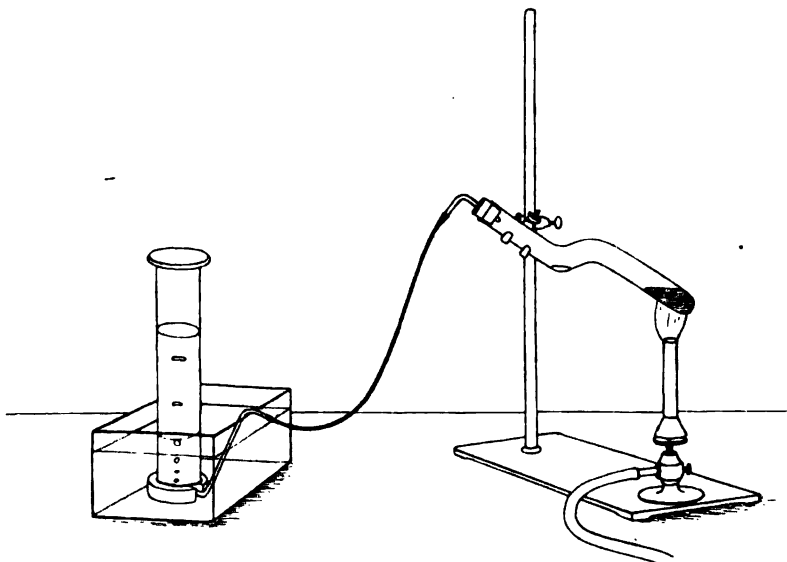


Fig. 10.

Man könnte diese für Luft halten, welche durch die Erhitzung ausgedehnt wird und aus der Röhre teilweise entweicht. Doch überzeugt man sich leicht, dass das Gas keine gewöhnliche Luft ist, denn bringt man ein Hölzchen, das man angezündet und wieder ausgeblasen hat, so dass nur das verkohlte Ende schwach glimmt, vor die Mündung des Rohres, so entflammt es sich alsbald. Man kann das entwickelte Gas aufsammeln, wenn man ein Gefäss mit Wasser füllt und so in der Wanne umkehrt, dass die Öffnung unter Wasser bleibt. Lässt man die Gasblasen aus dem Rohre in die Mündung treten, so verdrängt allmählich das neue Gas das Wasser, und nach einiger Zeit ist das Gefäss mit diesem gefüllt. Der Vorgang dauert so lange, als noch Quecksilberoxyd vorhanden ist. Dieses hat sich inzwischen vermindert und ist nach einiger Zeit völlig verschwunden. Zu derselben Zeit hört die Gasentwickelung auf.

Eigenschaften des Sauerstoffs. Betrachten wir das erhaltene Gas, so können wir es dem äusseren Ansehen nach nicht von Luft unterscheiden. Es ist farblos wie diese, erweist sich bei entsprechender Prüfung auch als geruch- und geschmacklos; auch geht aus der Art der Darstellung hervor, dass es ebenso wie Luft vom Wasser nicht oder nur wenig aufgelöst wird. Dass es aber von Luft verschieden ist, ergiebt sich aus dem bereits bekannten Verhalten gegen glimmendes Holz. Auch zeigt die genaue Untersuchung, dass seine Dichte und seine anderen physikalischen Eigenschaften von denen der Luft deutlich verschieden sind. Wir haben deshalb Grund, das aus dem Quecksilberoxyd erzeugte Gas für einen Stoff besonderer Art zu halten. In der That ist es ein solcher und wird Sauerstoff genannt[1]).

Zerlegung des Quecksilberoxyds. Untersuchen wir nun den Vorgang etwas näher, durch welchen wir den Sauerstoff erhalten haben. Wie wir sehen, ist das Quecksilberoxyd vollständig verschwunden; ausser dem Sauerstoff ist aber ein flüssiger, metallisch glänzender Stoff entstanden, der sich im vorderen Teile des Rohres abgesetzt hat und die Eigenschaften des Quecksilbers zeigt. Sonst ist nichts weiter nachzuweisen.

Das Quecksilberoxyd hat sich somit in Sauerstoff und in metallisches Quecksilber verwandelt. Bestimmt man das Gewicht des Quecksilberoxyds, des Quecksilbers und des Sauerstoffs, so findet man das erste Gewicht der Summe der beiden anderen gleich. Gemäss dem Gesetz von der Erhaltung des Gewichtes werden wir sagen, dass das Quecksilberoxyd sich unter dem Einfluss der Hitze in Quecksilber und Sauerstoff umgewandelt hat, und wir werden hinzufügen dürfen, dass kein anderer Stoff dabei entstanden sein kann. Wir können somit die Formel aufstellen:


Quecksilberoxyd = Quecksilber + Sauerstoff,

wobei das Gleichheitszeichen bedeutet, dass die auf beiden Seiten des Zeichens stehenden Stoffe sich ineinander umwandeln können.

Man findet häufig die Ausdrucksweise, dass das Quecksilberoxyd aus Quecksilber und Sauerstoff *besteht*, da man jenes in diese umwandeln kann. Indessen zeigt das Quecksilberoxyd weder die Eigenschaften des Quecksilbers noch die des Sauerstoffes; da ein Stoff nur durch seine Eigenschaften gekennzeichnet ist, so hat ein solcher Ausspruch keinen eigentlichen Sinn und ist nur eine kurze ungenaue Ausdrucksform für bestimmte, später zu erörternde Gesetzmässigkeiten.

Diese Ausdrucksweise ist indessen so allgemein in Gebrauch, dass wir der Verständlichkeit wegen sie beibehalten müssen, wenn auch mit dem eben gemachten Vorbehalt.

---

[1]) Der Name Sauerstoff, Oxygenium, rührt aus älterer Zeit her und ist der Ausdruck einer früheren, irrigen Meinung, dass dieser Stoff in allen Säuren enthalten und für ihre Eigenschaften wesentlich ist. Auch nach der Erkenntnis der Unrichtigkeit dieser Meinung ist der Name beibehalten worden.

Verbindung. Der Vorgang der Umwandlung des Quecksilberoxyds in Quecksilber und Sauerstoff lässt sich umkehren. Indem Quecksilber in Berührung mit Luft, d. h. mit deren Sauerstoff bis etwa zum Sieden erhitzt wird, verwandelt es sich in Quecksilberoxyd. Doch braucht der Vorgang Tage, um eine merkliche Menge Quecksilberoxyd zu ergeben.

Da hierbei aus zwei verschiedenen Stoffen ein einziger entsteht, so nennt man den Vorgang eine Verbindung, die umgekehrte Umwandlung eines Stoffes in zweie — Quecksilberoxyd in Quecksilber und Sauerstoff — nennt man eine Zerlegung. In gleichem Sinne werden Quecksilber und Sauerstoff die Bestandteile des Quecksilberoxyds genannt, und dieses eine Verbindung aus den beiden anderen Stoffen. Es gilt deshalb als ein zusammengesetzter Stoff gegenüber seinen Bestandteilen; doch sei hier nochmals an den soeben gemachten Vorbehalt erinnert.

Mengenverhältnisse. Kehren wir zu unserem Versuche zurück, so können wir die Frage nach den Mengenverhältnissen der beteiligten Stoffe aufwerfen. Aus den Erfahrungen des täglichen Lebens wird man geneigt sein, anzunehmen, dass bei der Umwandlung eines Stoffes A in einen Stoff B die erzielte Menge von B in demselben Verhältnis ab- und zunehmen wird, wie die verbrauchte Menge von A. Indessen würde man aus den gleichen Erfahrungen schliessen, dass die „Ausbeute“ zwar im Grossen und Ganzen dieser Regel entsprechen, im einzelnen Fall aber mehr oder weniger abweichen wird.

Stellen wir nun entsprechende Versuche an, indem wir verschiedene, genau abgewogene Mengen Quecksilberoxyd zersetzen und den erzeugten Sauerstoff messen (die hierbei erforderlichen Vorsichtsmassregeln werden alsbald besprochen werden), so finden wir, dass das Verhältnis zwischen der Menge des verbrauchten Quecksilberoxyds und der des gewonnenen Sauerstoffs nicht nur annähernd, sondern mit aller Genauigkeit, die wir unserer Messung nur erteilen können, konstant ist.

Die Beziehung, welche wir hier angetroffen haben, ist ein Fall eines allgemeinen Naturgesetzes.

Wenn sich irgend ein Stoff in einen anderen verwandelt, so besteht zwischen der Menge des verschwindenden und der des entstehenden ein bestimmtes, unveränderliches Verhältnis.

Man kann dies Gesetz alsbald dahin erweitern, dass, auch wenn zwei Stoffe sich zu einem dritten verbinden, zwischen ihnen beiden ein solches unveränderliches Gewichtsverhältnis bestehen muss. Denn das Gewicht des entstehenden Stoffes steht nach dem eben ausgesprochenen Gesetze zu dem des verschwindenden in einem unveränderlichen Verhältnisse. Dieses Gewicht ist aber gleich der Summe der Gewichte der sich verbindenden Stoffe. Sind die beiden Einzelgewichte ihren Summen proportional, so sind sie auch untereinander proportional.

In Zeichen stellt sich dies Gesetz wie folgt dar. Die Mengen der beiden sich verbindenden Stoffe seien A und B, die des entstehenden Stoffes oder der Verbindung sei C. Dann ist nach dem ersten Gesetz $A/C = \text{const}$ und $B/C = \text{const}$. Daraus folgt durch Division $A/B = \text{const}$, was zu beweisen war.

Was hier für zwei Stoffe, die sich verbinden, ausgesprochen war, gilt auch für beliebig viele Stoffe; das Gesetz der konstanten Verbindungsverhältnisse ist allgemein.

Die Genauigkeit dieses Gesetzes ist durch verschiedene Forscher einer sehr sorgfältigen Prüfung unterzogen worden, indem sowohl die Herkunft oder Darstellungsweise der beteiligten Stoffe, wie auch die Umstände der Umwandlung nach Möglichkeit geändert wurden. Das Ergebnis war ein ähnliches wie bei dem Gesetz von der Erhaltung der Masse, und es ist nicht gelungen, Abweichungen von dem Gesetz nachzuweisen. Vielmehr ergaben sich die Verhältnisse als unveränderlich innerhalb derselben Fehlergrenzen, innerhalb deren die Mengenbestimmungen selbst ausgeführt werden konnten. Das Gesetz der unveränderlichen Umwandlungsverhältnisse gehört somit neben dem Gesetz von der Erhaltung der Masse zu den wenigen Gesetzen, welche im Rahmen unserer gegenwärtigen Kenntnisse als vollständig genau bezeichnet werden dürfen.

Deduktive Ableitung des Gesetzes der konstanten Verhältnisse. Man kann das eben aus der Erfahrung entnommene Gesetz von der Unveränderlichkeit der Verbindungsverhältnisse als eine Folge des früher ausgesprochenen Gesetzes von der Bestimmtheit der Eigenschaften, die den Stoffen zukommen, ansehen, wenn zu den Eigenschaften alle Beziehungen gerechnet werden, in welche der Stoff mit anderen gesetzt werden kann. Denn die Entstehungsverhältnisse eines Stoffes aus anderen Stoffen gehören sicherlich zu diesen Beziehungen, und es erscheint durchaus sachgemäss zu erwarten, dass, wenn durch die Wechselwirkung zweier Stoffe ein dritter mit ganz bestimmten Eigenschaften entsteht, die für diesen Erfolg erforderlichen Mengen der erzeugenden Stoffe nicht in willkürlichen Verhältnissen zusammenwirken können, sondern es in bestimmten Verhältnissen thun müssen.

* Eine solche Schlussweise wird in der Wissenschaft häufig angewendet, um aus bekannten Beziehungen andere, noch unbekannte abzuleiten. Man nennt den Vorgang Deduktion, und eine Wissenschaft, welche ganz oder vorwiegend auf solchem Verfahren beruht, eine deduktive Wissenschaft. Offenbar haftet den deduktiven Schlüssen eine doppelte Fehlermöglichkeit an. Einmal nehmen die Schlüsse teil an allen Unsicherheiten, welche den Voraussetzungen anhaften, aus denen sie abgeleitet sind. Zweitens aber kommen noch die Unsicherheiten dazu, die in dem Ableitungsverfahren liegen können. Zwar lehrt die formale Logik, grobe Fehler der letzteren Art zu vermeiden; verstecktere Fehler aber, die namentlich in der schwankenden Beschaffenheit der benutzten

Begriffe und in der Unvollständigkeit der gemachten Unterscheidungen liegen, lassen sich oft nur schwer vermeiden oder entdecken.

* In den Naturwissenschaften giebt es nun ein unschätzbares Mittel zur Prüfung deduktiver Schlüsse: man vergleicht ihre Forderungen unmittelbar mit der Erfahrung. So wäre es ganz wohl möglich gewesen, dass ein nachdenkender Forscher aus dem erfahrungsmässigen Begriff des mit bestimmten Eigenschaften ausgestatteten Stoffes das Gesetz der unveränderlichen Verbindungsverhältnisse abgeleitet hätte. Er hätte dann dieses Gesetz als eine Deduktion aus jenem andern aussprechen können; in der Wissenschaft hätte es jedoch erst dann Geltung erlangt, wenn er oder ein anderer Forscher durch eine Anzahl entsprechender Messungen die Richtigkeit der Deduktion bewiesen hätte.

* Es scheint hiernach, als sei das Verfahren der Deduktion überhaupt entbehrlich, da ihre Ergebnisse doch hernach erst an der Erfahrung geprüft und bestätigt werden müssen, ehe sie anerkannt werden. Man könnte ja die Auffindung neuer Gesetze ganz der Erfahrung überlassen, doch ist hiergegen zu sagen, dass die Auffindung der Gesetze durch die Erfahrung gar zu sehr vom Zufalle abhängig wäre, während die Schlussfolgerung aus vorhandenen Gesetzen ein rationelles Verfahren zur Auffindung neuer bietet. Ferner aber ist es von grösster Wichtigkeit, die gegenseitige Abhängigkeit der verschiedenen Naturgesetze zu wissen, damit, wenn Beschränkungen oder Fehler eines Gesetzes gefunden werden, die Tragweite dieser Änderungen für andere Gesetze ermessen werden kann. Diese gegenseitige Abhängigkeit der Gesetze ist aber nur durch das deduktive Verfahren zu ermitteln. Und deshalb liegt in diesem ein wichtiges Hilfsmittel für den Fortschritt der Wissenschaft und die Sicherung ihres Bestandes.

Zusammenfassung. Die Untersuchung einer der häufigsten und auffallendsten chemischen Erscheinungen, der Verbrennung, ergab, dass diese in einer Wechselwirkung der verbrennenden Stoffe mit einem Anteil der Luft besteht. Dieser Anteil wird Sauerstoff genannt, und die Wechselwirkung erfolgt derart, dass zu den verbrennenden Stoffen der Sauerstoff hinzutritt und mit ihnen neue Stoffe bildet, welche zusammen mehr wiegen, als die verbrennbaren Stoffe vorher gewogen hatten. Die Gewichtszunahme ist nach dem Gesetz von der Erhaltung des Gewichtes gleich dem Gewichte des gleichzeitig verschwundenen Sauerstoffs.

Durch Erhitzen gewisser Stoffe, z. B. des Quecksilberoxyds, kann man Sauerstoff in reinem Zustande herstellen. Er erweist sich als ein farbloses Gas, in welchem brennbare Stoffe viel lebhafter brennen, als in gewöhnlicher Luft.

Ausser dem Sauerstoff entsteht aus dem Quecksilberoxyd gleichzeitig metallisches Quecksilber. Das Gewicht dieses und des Sauerstoffs ist gleich dem Gewicht des verschwundenen Quecksilberoxyds. Man nennt Quecksilber und Sauerstoff die Bestandteile des Quecksilberoxyds und letzteres eine Verbindung aus beiden.

Die Bildung der Verbindungen aus ihren Bestandteilen erfolgt nach bestimmten Gewichtsverhältnissen, die nur von der Natur der beteiligten Stoffe abhängen und nicht von den Umständen, unter denen die Verbindungen entstehen. Dies Gesetz der konstanten Gewichtsverhältnisse gilt für alle chemischen Umwandlungen irgend welcher Art.

Die Genauigkeit dieses Gesetzes ist von derselben Ordnung, wie die des Gesetzes von der Erhaltung des Gewichtes bei chemischen Vorgängen, d. h. es sind Abweichungen davon bisher noch nicht nachgewiesen worden.

Viertes Kapitel.

Die chemischen Elemente.

Elemente und Verbindungen. Durch die Anwendung der Wärme war es gelungen, Quecksilberoxyd in „einfachere“ Bestandteile überzuführen, d. h. in solche, deren Gewicht einzeln geringer ist als das des Ausgangsstoffes, während die Summe ihrer Gewichte dem Gewicht des Ausgangsstoffes gleich ist. Ähnliche „Zerlegungen“ lassen sich durch die Anwendung anderer Energieformen, z. B. der elektrischen, bewirken. Nun denke man sich alle Stoffe in dieser Beziehung geprüft, und die „einfacheren“ Stoffe, die man dabei erhalten hat, gleichfalls der zerlegenden Behandlung unterworfen. Man wird dann schliesslich zu Stoffen gelangen, welche auf keine Weise in einfachere zerlegt werden können, d. h. welche bei allen chemischen Umwandlungen nur Stoffe von höherem, allenfalls gleichem Gewicht ergeben.

Solche Stoffe nennt man Elemente. Wie sich aus der Darlegung ergiebt, ist der wissenschaftliche Begriff eines chemischen Elementes keineswegs der eines grundsätzlich „unzerlegbaren“ Stoffes, sondern einfach der eines Stoffes, der bisher nicht in einen verwandelt worden ist, welcher geringere Masse hat als er selbst.

Trotz der ausserordentlich grossen Zahl chemisch verschiedener Stoffe, die sich nach vielen Tausenden beziffert, ist die Zahl der chemischen Elemente nicht gross. Man findet insgesamt 70 bis 80 verschiedene Stoffe, in welche alle in der Natur vorkommenden Stoffe übergeführt werden können, oder aus welchen sie „bestehen“. Und zwar hat sich herausgestellt, dass die Anzahl der verschiedenen Elemente, in die sich ein gegebener Stoff auflösen lässt, meist sehr klein ist. Bei weitem die meisten Stoffe enthalten nur zwei, drei oder vier verschiedene Elemente; solche mit mehreren Elementen sind verhältnismässig selten.

Die Namen der bisher sicher bekannten Elemente sind folgende:

Tabelle der Elemente.

Aluminium	Jod	Sauerstoff
Antimon	Kalium	Scandium
Argon	Kobalt	Schwefel
Arsen	Kohlenstoff	Selen
Baryum	Krypton	Silber
Beryllium	Kupfer	Silicium
Blei	Lanthan	Stickstoff
Bor	Lithium	Strontium
Brom	Magnesium	Tantal
Cadmium	Mangan	Tellur
Calcium	Molybdän	Thallium
Cäsium	Natrium	Thorium
Cerium	Neodym	Thulium
Chlor	Neon	Titan
Chrom	Nickel	Uran
Eisen	Niobium	Vanadin
Erbium	Osmium	Wasserstoff
Fluor	Palladium	Wismut
Gadolinium	Phosphor	Wolfram
Gallium	Platin	Xenon
Germanium	Praseodym	Ytterbium
Gold	Quecksilber	Yttrium
Helium	Rhodium	Zink
Indium	Rubidium	Zinn
Iridium	Ruthenium	Zirkonium
	Samarium	

Die Elemente. Stoffe, welche bei chemischen Umwandlungen ihr Gewicht nur vermehren können oder Elemente kommen zum kleineren Teil in der Natur vor, zum grösseren Teil werden sie künstlich hergestellt, d. h. aus ihren Verbindungen (S. 42) gewonnen. Die Wege, auf denen letzteres ausgeführt wird, sollen erst später betrachtet werden. Um aber eine erste Übersicht über diese wichtigsten Stoffe der Chemie zu gewinnen, sollen die Elemente und einige ihrer Verbindungen vorläufig in ihren hauptsächlichsten Eigenschaften gekennzeichnet werden, insbesondere soweit sie dem Anfänger aus den Erfahrungen des täglichen Lebens bekannt zu sein pflegen.

Da die Zahl der Elemente 70 übersteigt, so ist eine Einteilung dieser grossen Gesamtheit notwendig. Man bewirkt diese nach der grösseren und geringeren Ähnlichkeit der Elemente und ihrer Verbindungen. Da diese Ähnlichkeit erst an der Hand der genaueren Kenntnis beurteilt werden kann, so ist es nicht möglich, die Gründe für die benutzte Einteilung hier darzulegen; sie werden am Schlusse des Werkes zur Besprechung gelangen.

Man teilt die Elemente zunächst ein in Nichtmetalle und Metalle. Während die letzteren, welche bei weitem die grössere Zahl bilden, die bekannten, leicht erkennbaren Eigenschaften besitzen, welche mit dem Begriff des Metalls verbunden sind und welche uns etwa am Silber, Eisen, Blei entgegentreten, ist für die Nichtmetalle ein solches gemeinsames Kennzeichen nicht vorhanden; sie weisen vielmehr eine grosse Mannigfaltigkeit verschiedener Eigenschaften auf. Die weitere Unterteilung dieser beiden Gruppen erfolgt nach dem Prinzip der chemischen Ähnlichkeit, d. h. entsprechend der Übereinstimmung der Eigenschaften ihrer Abkömmlinge oder Verbindungen. Die einzelnen Gruppen werden meist nach besonders bekannten oder charakteristischen Elementen, die ihnen angehören, benannt.

Über die beste Einteilung der Elemente ist viel gestritten worden. Da es sich hier nicht um eine mit Ja oder Nein zu entscheidende Frage handelt, sondern um die Abmessung verschiedener Zweckmässigkeitsgründe, so ist es natürlich, dass eine eindeutige Entscheidung nicht gefunden worden ist, aber dass auch auf eine solche nicht allzuviel ankommt. Unter allen Umständen ist es gut, sich gegenwärtig zu halten, dass jedes derartige Schema einseitig ist, indem es gewisse Ähnlichkeiten stärker betont, als andere, und dass es daher mehr im Interesse des Lernenden liegt, die Möglichkeit verschiedener Einteilungen einzusehen, als durch die Vorstellung einer „absolut“ besten Ordnung sein Wissen einseitig zu machen. Eine Übersicht der Elemente gewährt die nachstehende Gruppierung.

A. Nichtmetalle.

A. Wasserstoff und die Halogene.
B. Die Gruppe des Sauerstoffs.
C. Die Gruppe des Stickstoffs.
D. Die Gruppe des Kohlenstoffs.
E. Die Gruppe des Argons.

B. Metalle.

F. Alkalimetalle. G. Erdalkalimetalle. H. Erdmetalle.	Leichtmetalle.
I. Die Gruppe des Eisens. K. Die Gruppe des Kupfers. L. Die übrigen Metalle.	Schwermetalle.

Die vorstehende Gruppierung ist keineswegs ideal, aber sie hat den Vorteil, die wichtigsten natürlichen Gruppen der Elemente zu vereinigen.

Die zwei Abteilungen der Metalle, die Leicht- und Schwermetalle, sind so gebildet, dass in die erste Abteilung die Metalle gerechnet werden, deren Dichte nicht 4 übersteigt, während in die zweite Abteilung die Metalle mit höherer Dichte gehören. Mit diesem ziemlich

äusserlich und willkürlich erscheinenden Unterschiede sind wichtige chemische Verschiedenheiten verbunden, in denen die eigentliche Berechtigung der Einteilung liegt.

Wir gehen nun zur Kennzeichnung der einzelnen Elemente über.

Nichtmetalle.

A. Wasserstoff und die Halogene.

Wasserstoff ist ein farbloses Gas, das schwerer in den flüssigen und festen Zustand überzuführen ist, als irgend ein anderer Stoff. Es ist der leichteste aller bekannten Stoffe, denn 1 ccm davon wiegt im „Normalzustande", d. h. bei 0° und einem Druck gleich 76 cm Quecksilber, nur 0·000090 g. In der Natur kommt es in merklichen Mengen nicht vor, wenn auch wahrscheinlich eine sehr geringe Menge davon in der Luft vorhanden ist.

In Verbindungen ist der Wasserstoff sehr häufig anzutreffen. Das Wasser, welches $^4/_5$ der Erdoberfläche bedeckt, ist eine Verbindung von Wasserstoff mit Sauerstoff. Ausserdem ist Wasserstoff in fast allen Stoffen vorhanden, aus denen sich die Körper der Tiere und Pflanzen aufbauen.

Fluor ist ein schwach gelblichgrün gefärbtes Gas, welches frei in der Natur nicht vorkommt und nur sehr schwierig herzustellen ist, da es mit fast allen Stoffen alsbald in chemische Wechselwirkung tritt.

Seine Verbindungen sind in der Natur nicht selten; die bekannteste ist der Flussspat.

Chlor kommt gleichfalls nicht frei in der Natur vor und muss aus seinen Verbindungen hergestellt werden. Es ist ein gelbgrün gefärbtes Gas, welches einen heftigen Geruch hat und auf Lebewesen aller Art sehr schädlich wirkt. Durch mässigen Druck lässt es sich zu einer gelbgrün gefärbten, ölig erscheinenden Flüssigkeit verdichten, welche fabrikmässig hergestellt und in metallenen Flaschen in den Handel gebracht wird. Chlor hat gleichfalls die Fähigkeit, sehr leicht chemische Verbindungen einzugehen.

Verbindungen des Chlors sind in der Natur sehr verbreitet. Die wichtigste und bekannteste ist das Kochsalz, der wohlbekannte weisse, in Wasser lösliche Stoff, welchen wir fast allen unseren Nahrungsmitteln zuzusetzen pflegen.

Salzsäure ist eine Verbindung von Chlor und Wasserstoff.

Brom ist eine dunkelbraunrote, nur in ganz dünnen Schichten das Licht durchlassende Flüssigkeit, eines der wenigen Elemente, die bei gewöhnlicher Temperatur flüssig sind. Schon bei Zimmertemperatur verwandelt es sich leicht in einen gelbroten, schweren Dampf, welcher äusserst unangenehm riecht und sehr ätzend auf alle Organismen wirkt. Es teilt mit dem Fluor und Chlor die ausgedehnte Verbindungsfähigkeit, hat sie aber in einem geringeren Grade, als die genannten Elemente. In der Natur kommt freies Brom nicht vor.

Von den Verbindungen des Broms ist die bekannteste das Bromkalium, ein weisses, leicht in Wasser lösliches Salz, das in der Medizin und Photographie Verwendung findet. Die Bromverbindungen sind in der Natur zwar verbreitet, doch meist in geringer Menge, so dass das Brom schon zu den etwas selteneren Elementen gehört.

Jod ist ein fester, krystallinischer Stoff von schwärzlichvioletter Farbe und einem Glanze, der sich dem der Metalle nähert. Es verdampft bei Zimmertemperatur wenig, doch genug, um einen deutlichen, nicht angenehmen Geruch zu haben. Bei höherer Temperatur schmilzt es und geht in einen schön violett gefärbten Dampf über.

Jod löst sich in verschiedenen Flüssigkeiten zu Lösungen auf, welche bald braun, bald violett gefärbt sind. Eine Lösung von Jod in Weingeist findet unter dem Namen Jodtinktur medizinische Anwendung. Sie ist eine braune Flüssigkeit, die nach ihren beiden Bestandteilen riecht.

In der Natur kommt Jod nicht frei vor; seine Verbindungen sind spärlich verbreitet. Vielfache Anwendung findet das Jodkalium, ein weisses Salz, das sich leicht durch Ausscheiden von Jod gelb bis braun färbt.

B. Die Sauerstoffgruppe.

Sauerstoff ist ein Gas, welches einen Bestandteil der atmosphärischen Luft (rund $^1/_5$) bildet und als solcher eine überaus wichtige Rolle für die lebende Natur spielt. Die Arbeit oder Energie, welche die Organismen zur Ausübung ihrer Funktionen nötig haben, entsteht durch die Verbindung der Stoffe, aus denen sie bestehen, mit dem Sauerstoff. Ebenso beruhen alle Verbrennungserscheinungen, mittels deren wir unsere Häuser erwärmen und unsere Maschinen treiben, auf der Mitwirkung des Sauerstoffs.

Sauerstoffgas ist in dünnen Schichten farblos, in sehr dicken blau. Durch sehr starke Abkühlung kann er zu einer bläulichen Flüssigkeit verdichtet werden, welche bei — 180° siedet.

Ausser den grossen Mengen Sauerstoff, welche in der Luft frei vorkommen, sind noch weitere riesige Mengen dieses Elements in Verbindungen enthalten. Die meisten zusammengesetzten Stoffe, welche wir an der Erdoberfläche finden, enthalten Sauerstoff. Am wichtigsten ist von diesen Verbindungen das Wasser (vgl. S. 48). Dem Gewichte nach überwiegt Sauerstoff an der Erdoberfläche alle anderen Elemente bei weitem.

Wegen der grossen Bedeutung des Sauerstoffs und seiner Verbindungen für das gesamte Leben und wegen der überaus zahlreichen Verbindungen, welche er bildet, nimmt dies Element in der Chemie eine besonders hervorragende Stelle ein und darf als das wichtigste von allen bezeichnet werden.

Schwefel ist ein wohlbekannter gelber, fester Stoff, der bei 120° zu einer honigfarbenen Flüssigkeit schmilzt und sich an der Luft leicht

entzündet. Er verbrennt dann mit blauer Flamme zu einer gasförmigen Sauerstoffverbindung, welche durch ihren stechenden Geruch leicht erkennbar ist.

Schwefel leitet nicht die Elektrizität und wird durch Reiben leicht negativ elektrisch.

In der Natur ist der Schwefel sehr verbreitet. Er kommt namentlich in vulkanischen Gegenden in grossen Mengen vor, teils rein, teils mit erdigen Beimengungen verunreinigt. Ausserdem werden nicht unbedeutende Schwefelmengen an Orten gefunden, wo durch Torf oder Braunkohle eine Zersetzung schwefelhaltiger Salze bewirkt wird.

In chemischen Verbindungen ist der Schwefel noch viel reichlicher anzutreffen, als im elementaren Zustande. Als bekannteste derartige Stoffe mögen Gips und Schwefelkies genannt werden.

Durch ihren auffallenden und unangenehmen Geruch drängt sich ausser der eben erwähnten Sauerstoffverbindung des Schwefels noch eine Wasserstoffverbindung der Beobachtung auf. Dieser Stoff entsteht bei der Fäulnis vieler tierischer Stoffe, z. B. der Eier, und der dabei auftretende „Geruch nach faulen Eiern“ ist thatsächlich der Geruch der Verbindung von Schwefel und Wasserstoff.

Selen und Tellur sind zwei sehr seltene Elemente, deren Verbindungen denen des Schwefels ähnlich sind, während die freien Elemente abweichende Eigenschaften haben. Selen ist gewöhnlich ein schwarzroter fester Stoff, der die Elektrizität nicht leitet; ausserdem kennt man aber eine Form des Selens, in welcher es einen halbmetallischen Glanz und etwas elektrisches Leitvermögen hat. In der Natur kommen fast nur Verbindungen des Selens vor; zuweilen findet es sich in Spuren als Begleiter des Schwefels.

Tellur ist ein grauer, metallglänzender fester Stoff, der die Elektrizität wie ein Metall leitet, und der in der Natur auch meist in Verbindungen vorkommt.

C. Die Stickstoffgruppe.

Stickstoff ist ein gasförmiges Element, welches ganz vorwiegend im freien Zustande vorkommt; die Menge der Stickstoffverbindungen ist gegenüber der des elementaren Stickstoffs in der Natur gering. Er bildet den Hauptbestandteil der atmosphärischen Luft, welche ein Gemenge (nicht eine chemische Verbindung) von $^4/_5$ Stickstoff und $^1/_5$ Sauerstoff dem Raume nach ist. Wie man aus den bekannten Eigenschaften der Luft entnehmen kann, ist Stickstoff farblos, geruchlos und geschmacklos. Es lässt sich durch grosse Kälte auch zu einer Flüssigkeit verdichten, doch schwerer als Sauerstoff; sein Siedepunkt liegt tiefer, als der des Sauerstoffs, nämlich bei -194°.

Obwohl die Stickstoffverbindungen an Menge dem freien Stickstoff nachstehen, haben sie doch eine sehr grosse Bedeutung, da die wichtigsten Bestandteile des Pflanzen- und Tierkörpers Stickstoffverbindungen sind.

Namentlich die Substanz der Muskeln und der Inhalt der Zellen, an welchem die eigentliche Lebensthätigkeit haftet, das sogenannte Protoplasma, sind stickstoffhaltig.

Von den bekannteren Stickstoffverbindungen aus dem unbelebten Reich seien Salpeter und Salmiak angegeben.

Der elementare Stickstoff hat im Gegensatz zu den bisher genannten Elementen nur in sehr geringem Grade die Fähigkeit, mit anderen Stoffen in chemische Wechselwirkung zu treten. Er wird daher als ein chemisch träges oder indifferentes Element bezeichnet. Um Stickstoffverbindungen zu erlangen, kann man daher meist nicht vom elementaren Stickstoff selbst ausgehen, sondern man muss den gesuchten Stoff aus anderen Stickstoffverbindungen herstellen.

Phosphor ist ein Element, welches man dem Stickstoff nicht wegen seiner Ähnlichkeit im elementaren Zustande, sondern wegen der Ähnlichkeit der entsprechenden Verbindungen anschliesst. Die freien Elemente selbst sind ausserordentlich verschieden.

Phosphor ist in zwei verschiedenen Formen bekannt, die zwar ganz abweichende Eigenschaften haben, chemisch aber beide elementaren Phosphor darstellen. Dies geht daraus hervor, dass beide Stoffe bei der Wechselwirkung mit anderen Stoffen immer dieselben Verbindungen in demselben Verhältnis ergeben, und dass sie sich ohne Rest ineinander verwandeln lassen. Man muss ihre Verschiedenheit ungefähr in derselben Weise auffassen, wie die Verschiedenheit von Wasser und Eis, nur dass beim Phosphor die Umwandlung nicht so leicht erfolgt.

Die erste Form des Phosphors ist ein halbdurchsichtiger, schwach gelblicher Stoff, der die Eigenschaft hat, an feuchter Luft zu leuchten; er stösst dabei einen Rauch aus und verwandelt sich in eine saure Flüssigkeit. Dies rührt daher, dass sich der Phosphor schon bei gewöhnlicher Temperatur mit Sauerstoff verbindet; er erfährt eine langsame Verbrennung. Bei etwas erhöhter Temperatur geht die langsame Verbrennung in die schnelle über, wobei der Phosphor mit heller gelblichweisser Flamme zu einem weissen Rauch verbrennt.

Die zweite Form des Phosphors erscheint als ein schwarzrotes Pulver, das an der Luft weder raucht noch leuchtet und sich nicht sichtbar oxydiert. Auch entzündet sich dieser rote Phosphor sehr viel schwerer, als der ersterwähnte weisse Phosphor; ist er aber einmal in Flammen geraten, so verbrennt er in derselben Weise, wie der gelbe.

Beide Formen lassen sich durch die Einwirkung der Wärme ineinander verwandeln; die dabei auftretenden Verhältnisse werden später genauer erörtert werden.

In der Natur kommen nur Verbindungen des Phosphors vor. Diese spielen gleichfalls in der lebenden Natur eine wichtige Rolle. Die Knochen der Wirbeltiere enthalten Verbindungen des Phosphors und dienen als Ausgangsmaterial zur Gewinnung des Elements.

entzündet. Er verbrennt dann mit blauer Flamme zu einer gasförmigen Sauerstoffverbindung, welche durch ihren stechenden Geruch leicht erkennbar ist.

Schwefel leitet nicht die Elektrizität und wird durch Reiben leicht negativ elektrisch.

In der Natur ist der Schwefel sehr verbreitet. Er kommt namentlich in vulkanischen Gegenden in grossen Mengen vor, teils rein, teils mit erdigen Beimengungen verunreinigt. Ausserdem werden nicht unbedeutende Schwefelmengen an Orten gefunden, wo durch Torf oder Braunkohle eine Zersetzung schwefelhaltiger Salze bewirkt wird.

In chemischen Verbindungen ist der Schwefel noch viel reichlicher anzutreffen, als im elementaren Zustande. Als bekannteste derartige Stoffe mögen Gips und Schwefelkies genannt werden.

Durch ihren auffallenden und unangenehmen Geruch drängt sich ausser der eben erwähnten Sauerstoffverbindung des Schwefels noch eine Wasserstoffverbindung der Beobachtung auf. Dieser Stoff entsteht bei der Fäulnis vieler tierischer Stoffe, z. B. der Eier, und der dabei auftretende „Geruch nach faulen Eiern“ ist thatsächlich der Geruch der Verbindung von Schwefel und Wasserstoff.

Selen und Tellur sind zwei sehr seltene Elemente, deren Verbindungen denen des Schwefels ähnlich sind, während die freien Elemente abweichende Eigenschaften haben. Selen ist gewöhnlich ein schwarzroter fester Stoff, der die Elektrizität nicht leitet; ausserdem kennt man aber eine Form des Selens, in welcher es einen halbmetallischen Glanz und etwas elektrisches Leitvermögen hat. In der Natur kommen fast nur Verbindungen des Selens vor; zuweilen findet es sich in Spuren als Begleiter des Schwefels.

Tellur ist ein grauer, metallglänzender fester Stoff, der die Elektrizität wie ein Metall leitet, und der in der Natur auch meist in Verbindungen vorkommt.

C. Die Stickstoffgruppe.

Stickstoff ist ein gasförmiges Element, welches ganz vorwiegend im freien Zustande vorkommt; die Menge der Stickstoffverbindungen ist gegenüber der des elementaren Stickstoffs in der Natur gering. Er bildet den Hauptbestandteil der atmosphärischen Luft, welche ein Gemenge (nicht eine chemische Verbindung) von $^4/_5$ Stickstoff und $^1/_5$ Sauerstoff dem Raume nach ist. Wie man aus den bekannten Eigenschaften der Luft entnehmen kann, ist Stickstoff farblos, geruchlos und geschmacklos. Es lässt sich durch grosse Kälte auch zu einer Flüssigkeit verdichten, doch schwerer als Sauerstoff; sein Siedepunkt liegt tiefer, als der des Sauerstoffs, nämlich bei -194^0.

Obwohl die Stickstoffverbindungen an Menge dem freien Stickstoff nachstehen, haben sie doch eine sehr grosse Bedeutung, da die wichtigsten Bestandteile des Pflanzen- und Tierkörpers Stickstoffverbindungen sind.

Namentlich die Substanz der Muskeln und der Inhalt der Zellen, an welchem die eigentliche Lebensthätigkeit haftet, das sogenannte Protoplasma, sind stickstoffhaltig.

Von den bekannteren Stickstoffverbindungen aus dem unbelebten Reich seien Salpeter und Salmiak angegeben.

Der elementare Stickstoff hat im Gegensatz zu den bisher genannten Elementen nur in sehr geringem Grade die Fähigkeit, mit anderen Stoffen in chemische Wechselwirkung zu treten. Er wird daher als ein chemisch träges oder indifferentes Element bezeichnet. Um Stickstoffverbindungen zu erlangen, kann man daher meist nicht vom elementaren Stickstoff selbst ausgehen, sondern man muss den gesuchten Stoff aus anderen Stickstoffverbindungen herstellen.

Phosphor ist ein Element, welches man dem Stickstoff nicht wegen seiner Ähnlichkeit im elementaren Zustande, sondern wegen der Ähnlichkeit der entsprechenden Verbindungen anschliesst. Die freien Elemente selbst sind ausserordentlich verschieden.

Phosphor ist in zwei verschiedenen Formen bekannt, die zwar ganz abweichende Eigenschaften haben, chemisch aber beide elementaren Phosphor darstellen. Dies geht daraus hervor, dass beide Stoffe bei der Wechselwirkung mit anderen Stoffen immer dieselben Verbindungen in demselben Verhältnis ergeben, und dass sie sich ohne Rest ineinander verwandeln lassen. Man muss ihre Verschiedenheit ungefähr in derselben Weise auffassen, wie die Verschiedenheit von Wasser und Eis, nur dass beim Phosphor die Umwandlung nicht so leicht erfolgt.

Die erste Form des Phosphors ist ein halbdurchsichtiger, schwach gelblicher Stoff, der die Eigenschaft hat, an feuchter Luft zu leuchten; er stösst dabei einen Rauch aus und verwandelt sich in eine saure Flüssigkeit. Dies rührt daher, dass sich der Phosphor schon bei gewöhnlicher Temperatur mit Sauerstoff verbindet; er erfährt eine langsame Verbrennung. Bei etwas erhöhter Temperatur geht die langsame Verbrennung in die schnelle über, wobei der Phosphor mit heller gelblichweisser Flamme zu einem weissen Rauch verbrennt.

Die zweite Form des Phosphors erscheint als ein schwarzrotes Pulver, das an der Luft weder raucht noch leuchtet und sich nicht sichtbar oxydiert. Auch entzündet sich dieser rote Phosphor sehr viel schwerer, als der ersterwähnte weisse Phosphor; ist er aber einmal in Flammen geraten, so verbrennt er in derselben Weise, wie der gelbe.

Beide Formen lassen sich durch die Einwirkung der Wärme ineinander verwandeln; die dabei auftretenden Verhältnisse werden später genauer erörtert werden.

In der Natur kommen nur Verbindungen des Phosphors vor. Diese spielen gleichfalls in der lebenden Natur eine wichtige Rolle. Die Knochen der Wirbeltiere enthalten Verbindungen des Phosphors und dienen als Ausgangsmaterial zur Gewinnung des Elements.

Arsen schliesst sich in seinen Verbindungen dem Phosphor sehr nahe an und hat auch im elementaren Zustande eine gewisse Ähnlichkeit mit ihm. Es ist ein schwarzer, schwach metallisch glänzender Stoff, der sich auch der Elektrizität gegenüber leitend wie ein Metall verhält. Beim Erhitzen geht er in einen Dampf über, ohne vorher zu schmelzen; ebenso geht der Dampf beim Abkühlen unmittelbar in festes Arsen über.

In der Natur kommt Arsen sowohl im elementaren Zustande, wie in Verbindungen, namentlich mit Schwermetallen vor.

Die auffallendste Eigenschaft des Arsens ist seine grosse Giftigkeit. Alle Verbindungen dieses Elements sind mehr oder weniger giftig. Die meisten Arsenvergiftungen geschehen mit einer Sauerstoffverbindung dieses Elements, welche im gewöhnlichen Leben weisser Arsenik oder kurz Arsenik genannt wird; es ist ein weisses, fast geschmackloses und wenig in Wasser lösliches Pulver.

D. Die Kohlenstoffgruppe.

Kohlenstoff. Die schon bei einigen früheren Elementen aufgetretene Eigentümlichkeit, dass verschiedene feste Formen bestehen, welche vollkommen gleiche Umwandlungsprodukte ergeben, ist beim Kohlenstoff in ausgeprägtester Gestalt vorhanden, denn dieses Element ist in drei ganz verschiedenen Formen bekannt. Die gewöhnliche schwarze Kohle, deren reinste Form der Russ ist, ferner Graphit, das Material der Bleistifte, und endlich Diamant, der farblose, stark lichtbrechende und überaus harte Edelstein bestehen sämtlich aus Kohlenstoff und geben bei allen chemischen Umwandlungen gleiche Endprodukte in gleichen Mengenverhältnissen.

Ausser in diesen Formen des elementaren Kohlenstoffs, die in der Natur meist durch Beimischungen verunreinigt vorkommen, giebt es zahllose Verbindungen oder Abkömmlinge des Kohlenstoffs. Und zwar ist er sowohl im unbelebten Reiche in ungeheuren Mengen vorhanden (im Kalkstein), wie er auch einen niemals fehlenden Bestandteil aller Organismen bildet. Die verschiedenen Verbindungen des Kohlenstoffs, die im Tier- und Pflanzenreich vorkommen, geben bei chemischen Einwirkungen Anlass zur Entstehung zahlloser weiterer Verbindungen. Vor allen Elementen ist der Kohlenstoff am meisten mit der Fähigkeit begabt, verschiedenartige Abkömmlinge zu bilden, und die Anzahl von Stoffen, welche Kohlenstoff enthalten, übertrifft die Zahl der Verbindungen anderer Elemente so bedeutend, dass die Chemie der Kohlenstoffverbindungen unter dem Namen der organischen Chemie einen besonderen, und zwar in Bezug auf die Anzahl der bekannten Stoffe den grösseren Teil der gesamten Chemie ausmacht.

Diese organischen Verbindungen bestehen im einfachsten Falle aus Kohlenstoff und Wasserstoff; zu ihnen gehört das Petroleum, welches ein Gemenge verschiedener, sich nach Zusammensetzung und Eigenschaften nahestehender „Kohlenwasserstoffe“ darstellt. Sauerstoff enthalten ausserdem noch die Stoffe, welche man unter dem Namen der Fette zu-

sammenfasst, und ebenso die stärke- und zuckerartigen Stoffe, die in Pflanzen besonders reichlich vorkommen. Die eiweissartigen Stoffe, aus denen Muskeln und Nerven aufgebaut sind und in denen sich die chemischen Vorgänge des Lebens vorwiegend abspielen, enthalten ausser den genannten Elementen noch Stickstoff, daneben meist Schwefel und Phosphor. Alle diese Stoffe lassen ihren Gehalt an Kohlenstoff leicht erkennen, wenn man sie stark erhitzt. Das „Verkohlen", welches alsdann eintritt, besteht wesentlich darin, dass die anderen Elemente in Gestalt flüchtiger Verbindungen entweichen, und den Teil des Kohlenstoffs, der mit diesen Verbindungen nicht fortgeht, als schwarze Kohle zurücklassen.

Nächst dem Sauerstoff ist der Kohlenstoff als das wichtigste Element zu bezeichnen.

Silicium ist ein Element, das im freien Zustande auf der Erde nicht vorkommt. In Gestalt einer Sauerstoffverbindung, welche Kieselsäure genannt wird, und ihrer Abkömmlinge ist dagegen Silicium eines der verbreitetsten Elemente.

Das Silicium kann ähnlich wie der Kohlenstoff in verschiedenen Formen erhalten werden, als braunes Pulver, und als eine eisengraue, metallglänzende, spröde Masse; die letztere leitet die Elektrizität.

Eine Sauerstoffverbindung des Siliciums, die Kieselsäure, bildet als Quarz einen grossen Teil des Materials des Erdbodens und der Gebirge. Verbindungen der Kieselsäure mit verschiedenen Metallen, namentlich aus der Gruppe der Leichtmetalle, bilden die meisten Gesteine. Das Silicium ist also wesentlich das Element der festen Erdrinde.

Bor ist ein in der Natur nicht reichlich vorkommendes Element, das sich nie frei findet, sondern aus seinen Verbindungen hergestellt werden muss. Die Eigenschaften des elementaren Bors sind denen des Siliciums sehr ähnlich.

Auch ist bei weitem die wichtigste Verbindung des Bors die mit Sauerstoff. Diese ist im Borax enthalten, einem zum Löten und zu einigen anderen Zwecken in der Technik benutzten Salze, welches von allen Verbindungen des Bors die bekannteste ist.

E. Die Gruppe des Argons.

In der atmosphärischen Luft finden sich einige Gase in sehr geringen Mengen, welche erst in der letzten Zeit entdeckt worden sind und sich durch die Eigentümlichkeit auszeichnen, dass man keines von ihnen in den Zustand einer chemischen Verbindung hat überführen können. Man kennt sie daher nur im elementaren Zustande.

Am längsten ist das Argon bekannt, welches in der Luft zu etwas mehr als $^1/_{100}$ des Gewichts vorhanden ist, und welches nachbleibt, wenn man die anderen Bestandteile in feste chemische Verbindungen überführt. Es ist ein farbloses Gas, das wegen seiner chemischen Verbindungsunfähigkeit auch geruch- und geschmacklos ist; seine Dichte ist grösser, als die der Luft.

Ausser dem Argon sind noch einige andere Gase von ähnlicher chemischer Gleichgültigkeit entdeckt worden. Sie finden sich gleichfalls in der Luft, aber in sehr viel kleineren Mengen; auch enthalten einige seltene Mineralien messbare Mengen von ihnen eingeschlossen. Sie heissen Helium, Neon und Xenon.

Die Leichtmetalle.

F. Die Metalle der Alkaligruppe.

Die Metalle dieser Gruppe haben viele gemeinsame Eigenschaften. Ihre Dichten sind gering, zum Teil sogar kleiner, als die des Wassers. Ihre Fähigkeit, chemische Verbindungen zu bilden, ist ausserordentlich stark entwickelt, so dass sie in der Natur nie frei vorkommen, sondern durch sehr energische Mittel aus ihren Verbindungen erst hergestellt werden müssen. Vermöge ihrer grossen Verbindungsfähigkeit haben sie die Eigenschaft, auf die meisten anderen Stoffe chemisch einzuwirken, so dass man sie nur unter besonderen Vorsichtsmassregeln aufbewahren kann.

Kalium. Dieses Leichtmetall ist an reinen Oberflächen schön silberglänzend; es schmilzt sehr leicht und ist schon bei Zimmertemperatur weich wie Wachs. Bei Rotglut verwandelt es sich in Dampf.

In der Natur kommen nur Verbindungen des Kaliums vor. Als bekannteste sind Salpeter und Pottasche, beide weisse Salze, zu nennen. Die wichtigste ist der Carnallit, welcher an einigen Stellen in Deutschland in grossen Mengen, anscheinend als Abdampfrückstand eines früher vorhanden gewesenen Meeres, gewonnen wird. Die Pflanzen bedürfen zu ihrem Wachstum der Kaliumverbindungen, und wo solche nicht im Boden vorhanden sind, werden sie in Gestalt von Carnallit oder der daraus hergestellten, kaliumreicheren Verbindung Chlorkalium als Düngemittel zugefügt.

Kaliumverbindungen aller Art spielen eine wichtige Rolle in der Technik. Auch im Organismus der Menschen und Tiere ist es wichtig; es bildet einen wesentlichen Bestandteil der roten Körperchen des Blutes.

Dem Kalium schliessen sich die Elemente Rubidium und Cäsium an. Sie haben fast völlig dieselben Eigenschaften, wie das Kalium, sowohl als Elemente wie in Verbindungen, nur kommen sie im Gegensatze zum Kalium äusserst spärlich in der Natur vor.

Natrium ist in seinen Eigenschaften dem Kalium sehr ähnlich. Seine Verbindungen kommen gleichfalls in der Natur in riesigen Mengen vor. Die bekannteste und wichtigste unter ihnen ist das Kochsalz (S. 48), welches aus Natrium und Chlor besteht. Es dient als Ausgangsstoff für die Gewinnung der meisten anderen Natriumverbindungen und auch der Chlorverbindungen. Auch die Soda und das Glaubersalz sind Verbindungen des Natriums.

Lithium ist ein seltenes Element, das in seinen Eigenschaften und Verbindungen sich den anderen Elementen dieser Gruppe weniger anschliesst, als alle übrigen. Es findet keine erhebliche Anwendung.

G. Die Erdalkalimetalle.

Mit den Alkalimetallen teilen die Elemente dieser Gruppe die Eigenschaft einer geringen Dichte und einer sehr entwickelten Verbindungsfähigkeit. Während aber jene nicht an die Luft gebracht werden können, ohne sich sofort mit dem Sauerstoff zu verbinden, bleiben die Erdalkalimetalle im trockenen Zustande meist an der Luft unverändert. Auch sind sie viel zäher und schwerer zu schmelzen und zu verflüchtigen, als jene, haben also mehr von den Eigenschaften der gewöhnlichen Metalle.

Magnesium ist ein weisses Metall, etwa von der Farbe des Zinns, welches an der Luft unverändert bleibt, so lange die Temperatur niedrig ist. Beim Erhitzen fängt es Feuer und verbrennt unter glänzender Lichtentwickelung zu einer Sauerstoffverbindung.

Verbindungen des Magnesiums kommen in der Natur sehr reichlich vor. Fast alle Gesteine, die Kieselsäure enthalten, enthalten auch Magnesium in Gestalt einer Kieselsäureverbindung; ausserdem giebt es noch andere Mineralien, in denen Magnesium enthalten ist. Im täglichen Leben kommen mehrere Magnesiumverbindungen in Anwendung; die wichtigsten sind Magnesia, die eine Sauerstoffverbindung des Metalls ist, und Bittersalz.

Metallisches Magnesium findet sich in der Natur ebensowenig, wie irgend ein anderes Leichtmetall.

Calcium ist im freien Zustande kaum genauer bekannt. In der Natur sind Verbindungen dieses Elements in sehr grosser Menge vorhanden und nehmen einen wesentlichen Anteil am Aufbau der Erdrinde.

Von solchen Verbindungen ist der Kalkstein und Dolomit zu erwähnen; die zweitgenannte enthält neben Calcium noch Magnesium.

Eine besonders reine Form des Kalksteins ist der Marmor, dessen Gebrauch bekannt ist. Aus dem Kalkstein wird der Mörtel hergestellt. Auch Gips und Cement, welche ähnliche Anwendung wie der Mörtel finden, enthalten Calcium. In der Technik finden die Calciumverbindungen vielfältige Anwendung.

Strontium und Baryum sind zwei Elemente, die sich in ihrem ganzen Verhalten dem Calcium nahe anschliessen. Ihre Verbindungen kommen aber in viel geringerer Menge vor, wenn sie auch nicht eigentlich als selten zu bezeichnen sind.

Endlich ist noch Beryllium als ein Element dieser Gruppe zu nennen. Es verhält sich zu den anderen, wie sich Lithium zu den anderen Alkalimetallen verhält, d. h. es zeigt weniger Ähnlichkeit mit den übrigen, als diese untereinander. Es ist ein seltenes Element, das von seinem Vorkommen in dem Mineral Beryll seinen Namen hat.

H. Die Erdmetalle.

Die Elemente dieser Gruppe haben den Charakter der gewöhnlichen Metalle in noch ausgesprochenerer Weise, als die der vorigen. Von den sehr zahlreichen Metallen, die hier zu nennen wären, kann nur ein ein-

ziges, das Aluminium, unsere Aufmerksamkeit in Anspruch nehmen, da alle anderen in der Natur so selten vorkommen, dass sie weder bezüglich der Zusammensetzung der festen Erdrinde, noch auch durch technische oder medizinische Anwendung irgend eine erhebliche Rolle spielen.

Aluminium, das frei in der Natur nicht vorkommt, ist in seiner Sauerstoffverbindung und in Abkömmlingen derselben sehr verbreitet und bildet nach Sauerstoff und Silicium das dritthäufigste Element der Erdrinde. Es ist ein fast nie fehlender Bestandteil der kieselsäurehaltigen Gesteine. Indem diese unter dem Einflusse des Wassers und der anderen atmosphärischen Einwirkungen mechanisch und chemisch zerfallen, sondert sich der Thon ab, eine Verbindung, die Silicium und Aluminium neben Sauerstoff enthält, und die in verschiedenen Formen einen Hauptbestandteil der sedimentären oder geschichteten Gesteine bildet. Die Anwendung des Thons in der Technik zur Herstellung von Ziegeln, Gefässen und geformten Gegenständen aller Art ist gleichfalls sehr wichtig.

Das Metall Aluminium wird seit einigen Jahren in grossen Mengen mit Hilfe des elektrischen Stromes aus seinen Verbindungen hergestellt. Es ist, wie bekannt, ein weisses, leichtes Metall, das sich an trockener Luft gut hält, im Wasser aber, namentlich in salzhaltigem, leicht angegriffen wird.

Die übrigen, sehr seltenen Erdmetalle sollen hier nicht beschrieben werden. Die bestbekannten heissen Scandium, Yttrium, Lanthan, Cerium, Neodym, Praseodym, Ytterbium.

Die Schwermetalle.

I. Metalle der Eisengruppe.

Eisen ist ein Element, dessen Eigenschaften zufolge seines allgemeinen Gebrauches wohlbekannt sind. Es ist ein hartes, sehr schwer schmelzbares Metall, das an ganz trockener Luft unverändert bleibt, an feuchter Luft und unter dem Einfluss verschiedener Stoffe aber sehr leicht rostet, d. h. eine Verbindung mit dem Sauerstoff der Luft bildet.

Die etwas verschiedenen Eigenschaften, die das Eisen als Gusseisen, Schmiedeeisen und Stahl aufweist, rühren von geringen Beimengungen anderer Stoffe her, unter denen Kohlenstoff die wichtigste Rolle spielt. Die Eigenschaften des reinen Eisens stimmen am meisten mit denen des Schmiede- und Flusseisens überein, welche die reinsten technischen Eisensorten sind.

Eisen kommt im elementaren Zustande nur ausnahmsweise in der Natur vor; wohl aber sind seine Verbindungen überall verbreitet und sehr reichlich vorhanden. An Gesamthäufigkeit steht es dem Aluminium nach, übertrifft aber das Calcium und Magnesium.

Obwohl Eisenverbindungen im Organismus der Tiere und Pflanzen nur in geringer Menge vorhanden sind, scheinen sie doch eine sehr wich-

tige Rolle zu spielen, da sowohl die roten Blutkörperchen der Wirbeltiere wie der grüne Stoff der assimilierenden Pflanzen eisenhaltig sind.

Dem Eisen schliessen sich die nahverwandten Elemente Mangan, Kobalt und Nickel an. Sie gehören alle zu den weniger häufigen, wenn auch noch nicht zu den seltenen Elementen.

Mangan ähnelt im metallischen Zustande sehr dem Eisen, nur dass es noch leichter rostet als dieses, und sich dabei mit einer schwarzbraunen Sauerstoffverbindung überzieht. Als Metall findet es nicht viel Verwendung. Dagegen ist seine Sauerstoffverbindung, welche wegen ihrer Anwendung zur Erzeugung einer Töpferfarbe den Namen Braunstein führt, von vielfältiger und wichtiger Anwendung in der Technik.

Kobalt verhält sich auch an feuchter Luft viel widerstandsfähiger, als Eisen und Mangan, findet aber als Metall keine erhebliche Anwendung. Am bemerkenswertesten ist bei ihm, dass seine Sauerstoffverbindung sich in Gläsern mit dunkelblauer Farbe auflöst. Es findet daher zur Herstellung einer blauen Farbe, Kobaltblau oder Smalte, sowie zum Färben des Glases und der gebrannten Thonwaren Anwendung.

Nickel ist an der Luft noch unveränderlicher als Kobalt und wird daher zur Herstellung von Geräten benutzt, die sich der Hitze und Feuchtigkeit gegenüber widerstandsfähig erweisen sollen. Ferner überzieht man Gegenstände aus anderen Metallen unter Mithilfe des elektrischen Stromes mit Nickel; solche vernickelte Gegenstände behalten sehr lange den silberartigen Glanz des Nickels bei, da das Metall auch ziemlich hart und zähe ist. Hierin liegt auch die Bedeutung dieses Elementes in seinen Anwendungen. Nickelverbindungen spielen keine erhebliche Rolle.

Mit Kupfer und Zink gemischt bildet Nickel das Neusilber.

Chrom ist ein dem Eisen sehr ähnliches, nur härteres und spröderes Metall, das sich an der Luft gar nicht verändert, während es von manchen Flüssigkeiten leicht angegriffen wird. Es hat als reines Metall keine Verwendung, dient aber als Zusatz zum Stahl zu dessen Verbesserung.

In der Natur kommt es hauptsächlich als eine Sauerstoffverbindung vor, die gleichzeitig Eisen enthält und Chromeisenstein heisst.

Es bildet sehr verschiedene Verbindungen, von denen die Chromsäure und das Kaliumchromat vielfältige Anwendung in der Technik finden. Auch die Malerfarben Chromgelb und Chromrot sind Abkömmlinge der Chromsäure.

Dem Chrom schliessen sich in ihren chemischen Verhältnissen mehrere seltener vorkommende und eine grössere Bedeutung nicht besitzende metallische Elemente an; an dieser Stelle wird die Nennung ihrer Namen genügen. Es sind Molybdän, Wolfram, Uran.

Den Metallen der Eisengruppe sind in manchen Beziehungen die beiden Metalle Zink und Cadmium verwandt, die andererseits eine gewisse Ähnlichkeit mit Magnesium zeigen.

Ausser dem Argon sind noch einige andere Gase von ähnlicher chemischer Gleichgültigkeit entdeckt worden. Sie finden sich gleichfalls in der Luft, aber in sehr viel kleineren Mengen; auch enthalten einige seltene Mineralien messbare Mengen von ihnen eingeschlossen. Sie heissen Helium, Neon und Xenon.

Die Leichtmetalle.

F. Die Metalle der Alkaligruppe.

Die Metalle dieser Gruppe haben viele gemeinsame Eigenschaften. Ihre Dichten sind gering, zum Teil sogar kleiner, als die des Wassers. Ihre Fähigkeit, chemische Verbindungen zu bilden, ist ausserordentlich stark entwickelt, so dass sie in der Natur nie frei vorkommen, sondern durch sehr energische Mittel aus ihren Verbindungen erst hergestellt werden müssen. Vermöge ihrer grossen Verbindungsfähigkeit haben sie die Eigenschaft, auf die meisten anderen Stoffe chemisch einzuwirken, so dass man sie nur unter besonderen Vorsichtsmassregeln aufbewahren kann.

Kalium. Dieses Leichtmetall ist an reinen Oberflächen schön silberglänzend; es schmilzt sehr leicht und ist schon bei Zimmertemperatur weich wie Wachs. Bei Rotglut verwandelt es sich in Dampf.

In der Natur kommen nur Verbindungen des Kaliums vor. Als bekannteste sind Salpeter und Pottasche, beide weisse Salze, zu nennen. Die wichtigste ist der Carnallit, welcher an einigen Stellen in Deutschland in grossen Mengen, anscheinend als Abdampfrückstand eines früher vorhanden gewesenen Meeres, gewonnen wird. Die Pflanzen bedürfen zu ihrem Wachstum der Kaliumverbindungen, und wo solche nicht im Boden vorhanden sind, werden sie in Gestalt von Carnallit oder der daraus hergestellten, kaliumreicheren Verbindung Chlorkalium als Düngemittel zugefügt.

Kaliumverbindungen aller Art spielen eine wichtige Rolle in der Technik. Auch im Organismus der Menschen und Tiere ist es wichtig; es bildet einen wesentlichen Bestandteil der roten Körperchen des Blutes.

Dem Kalium schliessen sich die Elemente Rubidium und Cäsium an. Sie haben fast völlig dieselben Eigenschaften, wie das Kalium, sowohl als Elemente wie in Verbindungen, nur kommen sie im Gegensatze zum Kalium äusserst spärlich in der Natur vor.

Natrium ist in seinen Eigenschaften dem Kalium sehr ähnlich. Seine Verbindungen kommen gleichfalls in der Natur in riesigen Mengen vor. Die bekannteste und wichtigste unter ihnen ist das Kochsalz (S. 48), welches aus Natrium und Chlor besteht. Es dient als Ausgangsstoff für die Gewinnung der meisten anderen Natriumverbindungen und auch der Chlorverbindungen. Auch die Soda und das Glaubersalz sind Verbindungen des Natriums.

Lithium ist ein seltenes Element, das in seinen Eigenschaften und Verbindungen sich den anderen Elementen dieser Gruppe weniger anschliesst, als alle übrigen. Es findet keine erhebliche Anwendung.

G. Die Erdalkalimetalle.

Mit den Alkalimetallen teilen die Elemente dieser Gruppe die Eigenschaft einer geringen Dichte und einer sehr entwickelten Verbindungsfähigkeit. Während aber jene nicht an die Luft gebracht werden können, ohne sich sofort mit dem Sauerstoff zu verbinden, bleiben die Erdalkalimetalle im trockenen Zustande meist an der Luft unverändert. Auch sind sie viel zäher und schwerer zu schmelzen und zu verflüchtigen, als jene, haben also mehr von den Eigenschaften der gewöhnlichen Metalle.

Magnesium ist ein weisses Metall, etwa von der Farbe des Zinns, welches an der Luft unverändert bleibt, so lange die Temperatur niedrig ist. Beim Erhitzen fängt es Feuer und verbrennt unter glänzender Lichtentwickelung zu einer Sauerstoffverbindung.

Verbindungen des Magnesiums kommen in der Natur sehr reichlich vor. Fast alle Gesteine, die Kieselsäure enthalten, enthalten auch Magnesium in Gestalt einer Kieselsäureverbindung; ausserdem giebt es noch andere Mineralien, in denen Magnesium enthalten ist. Im täglichen Leben kommen mehrere Magnesiumverbindungen in Anwendung; die wichtigsten sind Magnesia, die eine Sauerstoffverbindung des Metalls ist, und Bittersalz.

Metallisches Magnesium findet sich in der Natur ebensowenig, wie irgend ein anderes Leichtmetall.

Calcium ist im freien Zustande kaum genauer bekannt. In der Natur sind Verbindungen dieses Elements in sehr grosser Menge vorhanden und nehmen einen wesentlichen Anteil am Aufbau der Erdrinde.

Von solchen Verbindungen ist der Kalkstein und Dolomit zu erwähnen; die zweitgenannte enthält neben Calcium noch Magnesium.

Eine besonders reine Form des Kalksteins ist der Marmor, dessen Gebrauch bekannt ist. Aus dem Kalkstein wird der Mörtel hergestellt. Auch Gips und Cement, welche ähnliche Anwendung wie der Mörtel finden, enthalten Calcium. In der Technik finden die Calciumverbindungen vielfältige Anwendung.

Strontium und Baryum sind zwei Elemente, die sich in ihrem ganzen Verhalten dem Calcium nahe anschliessen. Ihre Verbindungen kommen aber in viel geringerer Menge vor, wenn sie auch nicht eigentlich als selten zu bezeichnen sind.

Endlich ist noch Beryllium als ein Element dieser Gruppe zu nennen. Es verhält sich zu den anderen, wie sich Lithium zu den anderen Alkalimetallen verhält, d. h. es zeigt weniger Ähnlichkeit mit den übrigen, als diese untereinander. Es ist ein seltenes Element, das von seinem Vorkommen in dem Mineral Beryll seinen Namen hat.

H. Die Erdmetalle.

Die Elemente dieser Gruppe haben den Charakter der gewöhnlichen Metalle in noch ausgesprochenerer Weise, als die der vorigen. Von den sehr zahlreichen Metallen, die hier zu nennen wären, kann nur ein ein-

ziges, das Aluminium, unsere Aufmerksamkeit in Anspruch nehmen, da alle anderen in der Natur so selten vorkommen, dass sie weder bezüglich der Zusammensetzung der festen Erdrinde, noch auch durch technische oder medizinische Anwendung irgend eine erhebliche Rolle spielen.

Aluminium, das frei in der Natur nicht vorkommt, ist in seiner Sauerstoffverbindung und in Abkömmlingen derselben sehr verbreitet und bildet nach Sauerstoff und Silicium das dritthäufigste Element der Erdrinde. Es ist ein fast nie fehlender Bestandteil der kieselsäurehaltigen Gesteine. Indem diese unter dem Einflusse des Wassers und der anderen atmosphärischen Einwirkungen mechanisch und chemisch zerfallen, sondert sich der Thon ab, eine Verbindung, die Silicium und Aluminium neben Sauerstoff enthält, und die in verschiedenen Formen einen Hauptbestandteil der sedimentären oder geschichteten Gesteine bildet. Die Anwendung des Thons in der Technik zur Herstellung von Ziegeln, Gefässen und geformten Gegenständen aller Art ist gleichfalls sehr wichtig.

Das Metall Aluminium wird seit einigen Jahren in grossen Mengen mit Hilfe des elektrischen Stromes aus seinen Verbindungen hergestellt. Es ist, wie bekannt, ein weisses, leichtes Metall, das sich an trockener Luft gut hält, im Wasser aber, namentlich in salzhaltigem, leicht angegriffen wird.

Die übrigen, sehr seltenen Erdmetalle sollen hier nicht beschrieben werden. Die bestbekannten heissen Scandium, Yttrium, Lanthan, Cerium, Neodym, Praseodym, Ytterbium.

Die Schwermetalle.

I. Metalle der Eisengruppe.

Eisen ist ein Element, dessen Eigenschaften zufolge seines allgemeinen Gebrauches wohlbekannt sind. Es ist ein hartes, sehr schwer schmelzbares Metall, das an ganz trockener Luft unverändert bleibt, an feuchter Luft und unter dem Einfluss verschiedener Stoffe aber sehr leicht rostet, d. h. eine Verbindung mit dem Sauerstoff der Luft bildet.

Die etwas verschiedenen Eigenschaften, die das Eisen als Gusseisen, Schmiedeeisen und Stahl aufweist, rühren von geringen Beimengungen anderer Stoffe her, unter denen Kohlenstoff die wichtigste Rolle spielt. Die Eigenschaften des reinen Eisens stimmen am meisten mit denen des Schmiede- und Flusseisens überein, welche die reinsten technischen Eisensorten sind.

Eisen kommt im elementaren Zustande nur ausnahmsweise in der Natur vor; wohl aber sind seine Verbindungen überall verbreitet und sehr reichlich vorhanden. An Gesamthäufigkeit steht es dem Aluminium nach, übertrifft aber das Calcium und Magnesium.

Obwohl Eisenverbindungen im Organismus der Tiere und Pflanzen nur in geringer Menge vorhanden sind, scheinen sie doch eine sehr wich-

tige Rolle zu spielen, da sowohl die roten Blutkörperchen der Wirbeltiere wie der grüne Stoff der assimilierenden Pflanzen eisenhaltig sind.

Dem Eisen schliessen sich die nahverwandten Elemente Mangan, Kobalt und Nickel an. Sie gehören alle zu den weniger häufigen, wenn auch noch nicht zu den seltenen Elementen.

Mangan ähnelt im metallischen Zustande sehr dem Eisen, nur dass es noch leichter rostet als dieses, und sich dabei mit einer schwarzbraunen Sauerstoffverbindung überzieht. Als Metall findet es nicht viel Verwendung. Dagegen ist seine Sauerstoffverbindung, welche wegen ihrer Anwendung zur Erzeugung einer Töpferfarbe den Namen Braunstein führt, von vielfältiger und wichtiger Anwendung in der Technik.

Kobalt verhält sich auch an feuchter Luft viel widerstandsfähiger, als Eisen und Mangan, findet aber als Metall keine erhebliche Anwendung. Am bemerkenswertesten ist bei ihm, dass seine Sauerstoffverbindung sich in Gläsern mit dunkelblauer Farbe auflöst. Es findet daher zur Herstellung einer blauen Farbe, Kobaltblau oder Smalte, sowie zum Färben des Glases und der gebrannten Thonwaren Anwendung.

Nickel ist an der Luft noch unveränderlicher als Kobalt und wird daher zur Herstellung von Geräten benutzt, die sich der Hitze und Feuchtigkeit gegenüber widerstandsfähig erweisen sollen. Ferner überzieht man Gegenstände aus anderen Metallen unter Mithilfe des elektrischen Stromes mit Nickel; solche vernickelte Gegenstände behalten sehr lange den silberartigen Glanz des Nickels bei, da das Metall auch ziemlich hart und zähe ist. Hierin liegt auch die Bedeutung dieses Elementes in seinen Anwendungen. Nickelverbindungen spielen keine erhebliche Rolle.

Mit Kupfer und Zink gemischt bildet Nickel das Neusilber.

Chrom ist ein dem Eisen sehr ähnliches, nur härteres und spröderes Metall, das sich an der Luft gar nicht verändert, während es von manchen Flüssigkeiten leicht angegriffen wird. Es hat als reines Metall keine Verwendung, dient aber als Zusatz zum Stahl zu dessen Verbesserung.

In der Natur kommt es hauptsächlich als eine Sauerstoffverbindung vor, die gleichzeitig Eisen enthält und Chromeisenstein heisst.

Es bildet sehr verschiedene Verbindungen, von denen die Chromsäure und das Kaliumchromat vielfältige Anwendung in der Technik finden. Auch die Malerfarben Chromgelb und Chromrot sind Abkömmlinge der Chromsäure.

Dem Chrom schliessen sich in ihren chemischen Verhältnissen mehrere seltener vorkommende und eine grössere Bedeutung nicht besitzende metallische Elemente an; an dieser Stelle wird die Nennung ihrer Namen genügen. Es sind Molybdän, Wolfram, Uran.

Den Metallen der Eisengruppe sind in manchen Beziehungen die beiden Metalle Zink und Cadmium verwandt, die andererseits eine gewisse Ähnlichkeit mit Magnesium zeigen.

Zink ist ein bekanntes grauweisses Metall, das an der Luft etwas widerstandsfähiger ist als Eisen, diesem aber an Schwerschmelzbarkeit und mechanischer Festigkeit nachsteht. Da es sich leicht zu Blech walzen und löten lässt, so findet es zu allen Zwecken Anwendung, für welche ein nicht sehr zähes Metall, das dem Wasser ziemlich gut widersteht, in Blechform benutzt werden kann.

In der Natur kommt das Zink nur in Gestalt von Verbindungen vor, unter denen die mit Schwefel, welche **Zinkblende** heisst, die wichtigste ist.

Cadmium ist ein dem Zink sehr ähnliches, nur noch weicheres und leichter schmelzbares Metall, das in geringer Menge als Begleiter des Zinks in seinen natürlichen Verbindungen oder Erzen[1]) vorkommt. Die Cadmiumgelb oder kurz Cadmium genannte Malerfarbe ist die Schwefelverbindung des Metalls.

K. Metalle der Kupfergruppe.

Die hier zusammengefassten Metalle unterscheiden sich von den früheren durch eine grössere Widerstandsfähigkeit gegen die chemischen Einflüsse der Luft und des Wassers. Es ist dies allerdings kein ganz gleichförmiges Kennzeichen, denn während einige Glieder dieser Gruppe zu den edlen Metallen gehören, welche sich unter gewöhnlichen Umständen überhaupt nicht ändern, überziehen sich andere an feuchter Luft noch mehr oder weniger schnell mit Schichten von Sauerstoffverbindungen, welche ihnen den metallischen Glanz nehmen. Die Einwirkung pflegt sich aber auf die Oberfläche zu beschränken, so dass immerhin eine grössere Dauerhaftigkeit zerstörenden chemischen Einflüssen gegenüber vorhanden ist.

Mit dieser Eigenschaft steht in unmittelbarem Zusammenhange, dass sich diese Metalle leichter als die früher genannten aus ihren natürlich vorkommenden Verbindungen oder Erzen gewinnen lassen, und dass sie auch vielfach im freien Zustande anzutreffen sind. In dieser und der nächsten Gruppe finden sich daher die Metalle, die zuerst in der Geschichte der Technik aufgetreten sind, und das in den ältesten Schriftdenkmälern erwähnte, deutsch gewöhnlich mit „Erz" wiedergegebene Metall ist ein Gemisch, dessen Hauptbestandteil das typische Element dieser Gruppe, das Kupfer ist.

Kupfer ist ein altbekanntes Metall, dessen rote Farbe bei keinem anderen Metalle vorkommt. Man sieht die eigentliche Farbe des Kupfers nur an frisch hergestellten Flächen, da es an der Luft schnell anläuft

---

[1]) Die hüttenmännische und mineralogische Bedeutung des Wortes **Erz** ist eine wesentlich andere, als im täglichen Leben und in der poetischen Sprache. Während hier Erz ein Metall bezeichnen soll, werden in der wissenschaftlichen Sprache mit Erz die natürlich vorkommenden Verbindungen bezeichnet, aus welchen die Schwermetalle gewonnen werden.

und sich mit einem Überzuge von Sauerstoff- und Schwefelverbindungen bedeckt, der indessen sehr dünn ist und auch nach vielen Jahren keine erhebliche Dicke annimmt.

Kupfer ist ein ausgezeichneter Leiter der Elektrizität und wird daher für elektrische Leitungen aller Art benutzt. Seine chemische Widerstandsfähigkeit neben seiner Zähigkeit und seinem hohen Schmelzpunkte bedingt weitere ausgedehnte technische Verwendungen.

In der Natur kommt metallisches Kupfer nicht selten vor; weit häufiger sind indessen Verbindungen des Kupfers mit Schwefel und mit Sauerstoff.

Von den bekannteren Verbindungen des Kupfers ist der *Kupfervitriol* zu nennen, ein blaues, krystallinisches Salz.

Blei ist ein graues, weiches Metall von grosser Dichte und niedrigem Schmelzpunkte. Frische Flächen zeigen einen hohen Metallglanz; sie laufen aber sehr schnell durch Sauerstoffaufnahme an der Luft an. Der Überzug bleibt dünn, und so widersteht das Blei sehr lange der weiteren Zerstörung. Ebenso verhält es sich vielen anderen Angriffen gegenüber, so dass es in den chemischen Fabriken, in welchen ätzende Stoffe hergestellt werden, unentbehrlich ist.

Wegen seiner grossen Weichheit wird reines Blei nicht viel verwendet. Durch Legierungen mit anderen Metallen kann es härter gemacht werden, ohne seine chemische Widerstandsfähigkeit zu verlieren. Ebenso dient es zum Überziehen anderer Metalle, namentlich des Eisens.

In der Natur kommt Blei hauptsächlich in Gestalt einer Schwefelverbindung vor, welche *Bleiglanz* heisst und das wichtigste Bleierz ist.

Bleiverbindungen werden in der Technik vielfach gebraucht. *Bleiglätte* ist eine Sauerstoffverbindung, *Bleizucker* eine Verbindung mit Essigsäure.

Den Organismen gegenüber wirken die Bleiverbindungen als schleichende Gifte, d. h. die Einwirkungen kleiner Mengen, die einzeln nicht merkbar sind, summieren sich und bringen schliesslich sehr bedenkliche Krankheitserscheinungen hervor.

Dem Blei in manchen Beziehungen nahe verwandt ist das seltene Metall *Thallium*, das sich in anderen Beziehungen den Alkalimetallen anschliesst.

Quecksilber ist ein bei gewöhnlicher Temperatur flüssiges Metall, welches bei — 39° fest wird und bei + 357° siedet. Es gehört zu den „edlen“ Metallen, da es sich an feuchter Luft blank erhält, d. h. sich nicht mit dem Sauerstoff verbindet. Bei höherer Temperatur tritt aber die Verbindung ein (S. 42).

Als einziges Metall, das bei gewöhnlicher Temperatur flüssig ist, findet es zu physikalischen Apparaten, wie Thermometer und Barometer, und auch sonst noch in der wissenschaftlichen Technik viele Anwendung. Durch seine Unveränderlichkeit an der Luft wird seine Brauchbarkeit sehr erhöht; ebenso ist seine grosse Dichte für viele Zwecke nützlich.

In der Natur kommt es in freiem Zustande vor, hauptsächlich aber als Schwefelverbindung. Diese führt den Namen Zinnober; die gleichnamige Malerfarbe ist ein besonders reines Schwefelquecksilber, das gewöhnlich künstlich hergestellt wird.

Die löslichen Quecksilberverbindungen wirken als heftige Gifte; sie finden in der Medizin ausgedehnte Anwendung.

Silber ist ein weisses, an feuchter Luft unveränderliches Metall. Der bräunliche Anlauf, den silberne Geräte zuweilen zeigen, rührt von der Bildung einer Schwefelverbindung unter der Einwirkung schwefelhaltiger Luft oder anderer schwefelhaltiger Stoffe her.

Wegen seines verhältnismässig spärlichen Vorkommens gehört Silber zu den kostbareren Metallen; hierauf und auf seiner Unveränderlichkeit an der Luft beruht seine ausgedehnte Verwendung als Münzmetall.

In der Natur kommt das Silber zum Teil metallisch, zum Teil in Verbindungen mit Schwefel und Arsen vor.

Silberverbindungen finden eine ausgedehnte Verwendung in der Photographie, da viele von ihnen die Eigenschaft haben, sich im Lichte zu ändern und daher sich zur Herstellung von Lichtbildern benutzen lassen. Vorwiegend dienen hierzu die Verbindungen mit den Halogenen Chlor, Brom und Jod.

Gegen den Organismus wirken Silberverbindungen als Gifte. Höllenstein ist ein lösliches Silbersalz, dessen Ätzwirkungen in der Medizin Anwendung finden. Das Schwarzwerden der mit Höllenstein behandelten Teile beruht auf der Veränderung der entstandenen Silberverbindungen im Lichte. Im Laboratorium dient die Lösung als Reagens auf Halogene.

L. Die übrigen Metalle.

Für den Zweck einer ersten Übersicht ist die wenig systematische Unterbringung der in den vorigen Gruppen nicht behandelten Metalle in eine gemeinsame letzte Gruppe dadurch gerechtfertigt, dass die Zahl der wichtigeren und bekannteren Metalle, die hier zu betrachten sind, nicht gross ist. Eine eingehendere, auf den chemischen Verhältnissen beruhende Einteilung wird gegen Ende des Werkes mitgeteilt werden.

Diese letzten Metalle zerfallen in zwei natürliche Untergruppen, von denen die eine die unedlen, d. h. an der Luft sich chemisch verändernden, die andere die edlen umfasst. In die erstere gehören Antimon, Wismut und Zinn, in die andere Gold, Platin und die verwandten Metalle. Der ersteren Untergruppe sind ausserdem noch mehrere andere Metalle zuzuzählen, welche wegen ihrer Seltenheit und geringeren Bedeutung keine Beschreibung an dieser Stelle erfordern, der Vollständigkeit wegen aber genannt werden sollen.

Antimon ist ein weisses, sprödes Metall, das bei Rotglut schmilzt und an der Luft so gut wie unverändert bleibt. Wenn es erhitzt wird, verbrennt es ziemlich leicht zu einer Sauerstoffverbindung, die heiss gelb, kalt weiss aussieht.

In der Natur kommt es hauptsächlich in Gestalt einer Schwefelverbindung vor, welche grau metallglänzend aussieht und wegen ihrer spiessigen Krystallisation Grauspiessglanz heisst.

Reines metallisches Antimon findet keine technische Verwendung. Mit Blei vermischt giebt es das Hartblei (S. 59) und das Metall der Buchdruckerlettern.

In der Medizin finden verschiedene Antimonverbindungen wegen ihrer brechenerregenden Wirkung Anwendung. Die bekannteste ist der Brechweinstein, ein verwickelt zusammengesetztes Salz.

Vermöge seiner allgemeinen chemischen Verhältnisse hätte das Antimon dem Arsen angeschlossen werden müssen, mit dem es in vielen Beziehungen sehr nahe verwandt ist. Doch ist die metallische Beschaffenheit beim Antimon und Wismut, das sich dem Antimon anschliesst, so stark ausgesprochen, dass es zweckmässiger erschien, beide an dieser Stelle unterzubringen.

Wismut ist ein weisses, etwas rötlich gefärbtes, sprödes Metall, das ähnlich dem Antimon unter gewöhnlichen Verhältnissen glänzend bleibt und erst bei höherer Temperatur sich merklich mit dem Sauerstoff der Luft verbindet. Es ist ziemlich leicht schmelzbar.

In der Natur kommt das Wismut metallisch vor; daneben findet es sich in Verbindung mit Schwefel.

Wismut findet in Gestalt verschiedener Metallgemische oder Legierungen Anwendung; ausserdem werden einige seiner Verbindungen zu medizinischen Zwecken benutzt.

Der Gruppe des Antimons und Wismuts sind mehrere seltene Metalle anzuschliessen, welche hier nur kurz genannt werden können. Sie heissen: Vanadium, Niobium, Tantal. Auch die etwas entfernter verwandten Metalle Gallium und Indium können hier genannt werden.

Zinn ist ein seit dem Altertum bekanntes Metall von weisser Farbe, ziemlich grosser Beständigkeit gegen Wasser und Luft, und von leichter Schmelzbarkeit.

Es findet sich in der Natur fast nur in Gestalt einer Sauerstoffverbindung, des Zinnsteins, aus dem es durch Schmelzen mit Kohle leicht zu gewinnen ist. Diese leichte Gewinnung erklärt, weshalb es zu so früher Zeit bekannt geworden ist.

Verwendung findet das Zinn in metallischem Zustande zur Herstellung von Geräten, Röhren u. s. w., wo seine Unveränderlichkeit namentlich in der Feuchtigkeit wesentlich ist. Auch überzieht man andere Metalle, wie Eisen oder Kupfer mit Zinn, um sie gegen die Bildung ihrer Sauerstoffverbindungen zu schützen. Im ersteren Falle geschieht es wegen der Haltbarkeit, im zweiten, um die Bildung giftiger Kupferverbindungen (z. B. bei Küchengeräten) zu vermeiden.

Auch zu mancherlei Legierungen wird Zinn verwendet; mit Quecksilber vermischt oder als Zinnamalgam dient es zur Belegung der Spiegel.

Verbindungen des Zinns werden hauptsächlich in der Färberei und in der chemischen Industrie verwendet.

Dem Zinn schliessen sich mehrere seltenere Metalle an, die hier genannt werden sollen. Sie sind: Titan, Germanium, Zirkonium, Thorium. Das Oxyd des letzteren bildet den Hauptbestandteil der „Glühstrümpfe“.

Gold ist ein gelbes, schweres Metall, das an der Luft weder in der Kälte noch in der Hitze sich verändert, und auch anderen chemischen Einflüssen gegenüber standhaft bleibt. Aus seinen Verbindungen bildet es sich durch blosses Erhitzen zurück, falls die anderen Bestandteile sich verflüchtigen können. Es darf daher als der Typus des „edlen“, d. h. allen chemischen Verbindungen abgeneigten Metalls angesehen werden.

In der Natur findet sich das Gold demgemäss fast nur im metallischen Zustande, zuweilen vermischt oder legiert mit anderen edlen Metallen, insbesondere Silber.

Die Anwendung des Goldes zum Schmuck und als Münzmetall ist bekannt. Wegen seines spärlichen Vorkommens hat es einen hohen Wert; wegen seiner Beständigkeit ist es als Wertzeichen zweckmässig.

Verbindungen des Goldes erhält man am leichtesten mit Hilfe von Chlor. Sie finden keine ausgedehnte Verwendung.

Platin ist ein graues, sehr schwer schmelzbares Metall, das sich bezüglich seiner Verbindungsfähigkeit ähnlich wie Gold verhält. Es dient deshalb zur Anfertigung chemischer Geräte, welche gleichzeitig gegen hohe Temperatur, wie gegen starke chemische Einflüsse beständig sein sollen. In solcher Eigenschaft wird es nicht nur im Laboratorium, sondern auch in der Industrie vielfach verwendet.

In der Natur findet es sich im metallischen Zustande, vermengt mit anderen Metallen, die ähnliche Eigenschaften haben. Da diese aber noch viel seltener sind, als Platin, so finden sie nur ausnahmsweise Verwendung. Sie heissen Ruthenium, Rhodium, Palladium, Osmium und Iridium.

Geschichtliches. Der Begriff des Elementes tritt bereits in der griechischen Philosophie auf, indessen in einer wesentlich anderen und den Thatsachen nicht entsprechenden Weise. Die verbreitetste Ansicht war die des Aristoteles von den vier Elementen Feuer, Luft, Wasser und Erde. Der Begriff dieser Elemente war nicht der, dass alle Stoffe aus ihnen bestehen, sondern vielmehr der, dass sie die Repräsentanten der Fundamentaleigenschaften waren, zu denen er Feuchtigkeit, Trockenheit, Hitze und Kälte erwählt hatte.

Während der langsamen Entwickelung der chemischen Kenntnisse im Mittelalter ergab sich, dass jene Fundamentaleigenschaften ausserordentlich unzweckmässig gewählt worden waren, und dass andere Eigenschaften in viel engerem Zusammenhange mit dem allgemeinen Verhalten der Stoffe standen. Man suchte daher nach Repräsentanten jener Eigenschaften. So wurden die metallischen Eigenschaften durch das Quecksilber versinnlicht, die Brennbarkeit durch den Schwefel, die Lös-

lichkeit in Wasser und die Fähigkeit auf den Geschmack zu wirken durch das Salz, und endlich die Beständigkeit gegen die Wirkungen des Wassers und des Feuers durch die Erde, und diese vier Stoffe galten demgemäss als die Elemente. Auch diese Begriffsbildung geht wesentlich von der Ansicht aus, dass die durch diese Elemente dargestellten Eigenschaften der indifferenten „Materie“ durch geeignete Einwirkungen nach Belieben entzogen und mitgeteilt werden könnten. Im engen Zusammenhange mit diesen theoretischen Anschauungen stand demgemäss das Bestreben, die Eigenschaften des wertvollsten aller Metalle, des Goldes, wertloseren Metallen künstlich zu erteilen, und auf solche Weise Gold zu machen.

Ebenso wie die negativen Ergebnisse aller Versuche, ein Perpetuum mobile zu konstruiren, zu dem positiven Gesetze von der Erhaltung der Energie geführt hatten, haben die negativen Ergebnisse der Versuche, Gold zu machen, zu dem positiven Gesetze geführt, dass man die Elemente nur aus ihren Verbindungen herstellen kann, und nie aus anderen Elementen oder ihren Verbindungen unter Ausschluss des fraglichen Elementes. Es gilt mit anderen Worten auch ein Erhaltungsgesetz der Elemente des Inhaltes, dass man durch beliebige chemische Vorgänge, die man mit bestimmten Mengen bestimmter Elemente ausführt, nur wieder dieselben Elemente in der ursprünglichen Menge (oder Verbindungen derselben in entsprechenden Mengen) wieder erhalten kann, niemals aber andere Elemente.

Die Erkenntnis dieses Gesetzes ist nicht auf einmal durch einen bestimmten Forscher erfolgt, sondern hat sich allmählich als Ergebnis der allgemeinen Erfahrung herausgestellt. Sie ist im Zusammenhange mit der Entwickelung des Begriffs eines Elementes als eines wägbaren Bestandteils der Stoffe (in dem S. 45 dargelegten Sinne) entstanden. Während die Elemente des Altertums und des Mittelalters wesentlich die Träger gewisser Eigenschaften waren, sind die heutigen Elemente die letzten Bestandteile bei der chemischen Analyse. Für die Durchführung dieser Auffassung hat der englische Chemiker und Physiker Robert Boyle (um 1660) Wesentliches gethan.

Die Kennzeichnung und Unterscheidung der verschiedenen Elemente ist hauptsächlich im achtzehnten und neunzehnten Jahrhundert vollzogen worden. Am Anfange des letzteren insbesondere entdeckte der Engländer H. Davy die Leichtmetalle, deren Oxyde früher als Elemente angesehen worden waren, da man sie nicht zu zerlegen verstand, und stellte auch die elementare Natur der Halogene fest.

Eine ausgiebige Methode zur Entdeckung neuer Elemente fand um die Mitte des neunzehnten Jahrhunderts der deutsche Chemiker Robert Bunsen, der in den Strahlen, welche die glühenden Dämpfe verschiedener Stoffe aussenden, die vorhandenen Elemente erkennen lehrte. Er hat selbst auf diesem Wege alsbald zwei neue Elemente entdeckt, und seitdem sind fast alle weiteren Entdeckungen auf diesem Gebiete mit Hilfe dieses Verfahrens der „Spektralanalyse“ gemacht worden.

Fünftes Kapitel.

Sauerstoff.

Allgemeines. Mit diesem Kapitel beginnen wir die eingehendere Betrachtung der einzelnen Elemente und ihrer Verbindungen untereinander. Die Ordnung wird dabei im allgemeinen die sein, dass bei jedem Element die Verbindungen mit den vorher besprochenen Elementen behandelt werden.

Gleichzeitig mit dieser naturgeschichtlichen Beschreibung der Stoffe werden die allgemeinen Gesetze der Chemie abgehandelt werden, und zwar derart, dass jedes Gesetz dort erörtert werden soll, wo es zum ersten Male zur Anwendung gelangt. Es ist dabei der Versuch gemacht worden, den gesamten Stoff so zu ordnen, dass beide Aufgaben gelöst werden, ohne dass die eine oder die andere Not leidet.

Bei dieser Gelegenheit sind auch Gesetze und Beziehungen zur Sprache gebracht, die in der Physik erörtert zu werden pflegen. Die Ursache davon ist, dass die Kenntnis dieser Gesetze von grösster Bedeutung für die richtige Auffassung der chemischen Erscheinungen ist, und daher diese Dinge in solcher Weise, wie sie für den Chemiker unmittelbar verwendbar sind, vorgetragen werden müssen.

Der Sauerstoff. Die Erörterungen, welche an die Erscheinungen der Verbrennung geknüpft worden waren, hatten zu einer vorläufigen Kenntnis des Sauerstoffs als eines hierbei wesentlich beteiligten Elements geführt (S. 39). Der Stoff selbst war nur soweit gekennzeichnet worden, als für den unmittelbaren Zweck erforderlich war. Hieran schliesst sich nun hier die weitere Aufgabe, die allgemeine Kenntnis dieses Stoffes über die einzelne Beziehung hinaus zu entwickeln.

Gewinnung aus Kaliumchlorat. Die Herstellung des Sauerstoffs aus Quecksilberoxyd ist, wie wir gesehen haben, ein Vorgang, der eine ziemlich hohe Temperatur erfordert und dabei langsam verläuft. Es ist deshalb erwünscht, wenn man die Eigenschaften des Sauerstoffs näher kennen lernen will, eine reichlicher fliessende Quelle für ihn zu besitzen. Zwar sind in der Luft ungeheure Mengen Sauerstoff vorhanden, es ist aber nicht leicht, ihn von den anderen Stoffen zu befreien, mit denen er in der Luft vermischt ist.

In dem als Kaliumchlorat oder chlorsaures Kalium bekannten Stoff, der als Medikament, zur Herstellung von Feuerwerksgegenständen, Zündwaren und vielen anderen Dingen benutzt wird, haben wir die gesuchte Quelle für reinen Sauerstoff.

Durch dasselbe Mittel, welches wir beim Quecksilberoxyd anwandten, durch Erhitzung, können wir Sauerstoff aus Kaliumchlorat erhalten, und zwar in weit grösserem Verhältnis und bei viel niedrigerer Temperatur. Besonders leicht geschieht die Entwickelung des Sauerstoffs, wenn man

dem Kaliumchlorat gewisse andere Körper beimischt; sehr wirksam ist hierfür das bereits (S. 57) genannte Mineral Braunstein. Dieser Stoff erleidet dabei keine Veränderung[1]). Der Grund für seine Wirkung wird bei späterer Gelegenheit angegeben werden.

Erhitzen wir nun ein Gemenge von Kaliumchlorat mit einem Viertel seines Gewichtes Braunstein in einem Kolben aus dünnwandigem Glase, der mit einer Ableitungsröhre versehen ist, so beobachten wir bald eine so schnelle Entwickelung eines Gases, dass wir die Flamme von Zeit zu Zeit entfernen müssen, damit nicht der Druck des zu schnell entwickelten Gases den Kolben zersprengt. Wir sammeln das Gas wie früher über Wasser in Flaschen auf (Fig. 11).

Erkennung des Sauerstoffs. Zunächst haben wir uns zu überzeugen, ob wir es wirklich mit Sauerstoff zu thun haben. Zu diesem

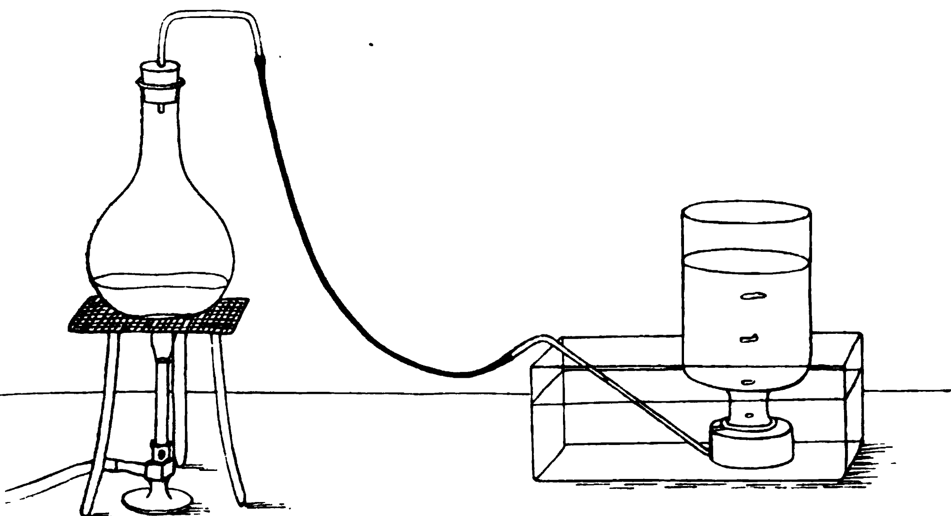


Fig. 11.

Zwecke erinnern wir uns, dass wir den Sauerstoff durch die Entzündung eines glimmenden Holzspanes erkannt hatten, den wir mit dem Gase in Berührung brachten. Wir wiederholen den Versuch mit dem Gase aus Kaliumchlorat und beobachten die gleiche Erscheinung. Ein glimmender Holzspan ist ein Reagens auf Sauerstoff, und die Reaktion besteht in seiner Entflammung.

Erklärung der Sauerstoffreaktion. Da die Verbrennung des Holzes an der Luft auch auf Kosten des darin enthaltenen Sauerstoffs

[1]) Braunstein entwickelt allerdings in der Hitze Sauerstoff, jedoch noch keinen bei der Temperatur, wo Kaliumchlorat sich zersetzt.

stattfindet, so muss man fragen, warum die Erscheinung in reinem Sauerstoff so wesentlich anders aussieht, als in Luft. Die Antwort ist folgende.

Bei der Verbrennung des Holzes entsteht eine gewisse Wärmemenge, welche dazu dient, die gasförmigen Produkte der Verbrennung zu erhitzen, und je höher die Temperatur dabei steigt, um so heller wird das ausgesendete Licht und um so geschwinder setzt sich die Verbrennung fort. Wenn nun die Verbrennung mit Luft erfolgt, so müssen nicht nur die Verbrennungsprodukte durch die erzeugte Wärme erhitzt werden, sondern auch der neben dem Sauerstoff in der Luft enthaltene Stickstoff, der viermal soviel beträgt, als der Sauerstoff. Wegen der viel grösseren Stoffmenge, die erhitzt werden muss, steigt die Temperatur bei der Verbrennung an der Luft daher nicht so hoch, wie in reinem Sauerstoff, und daher sind die Verbrennungserscheinungen an der Luft viel weniger lebhaft.

Man kann dies deduktive (S. 43) Ergebnis der Überlegung prüfen, wenn man reinen Sauerstoff mit anderen Gasen, die weder brennbar sind, noch die Verbrennung unterhalten, vermischt; es wird thatsächlich in einem solchen Gemisch die Lebhaftigkeit der Verbrennung geringer, und ist der Anteil an Sauerstoff darin sehr klein, so lässt sich überhaupt keine lebhafte Verbrennung mehr hervorrufen.

Verbrennung anderer Stoffe. Aus der eben gegebenen Erklärung folgt, dass auch andere Stoffe, welche an der Luft verbrennen, in Sauerstoff lebhaftere Verbrennungserscheinungen zeigen müssen. Ja, man muss erwarten, dass es auch Stoffe geben kann, welche an der Luft nicht zu lebhafter Verbrennung zu bringen sind, weil die dazu erforderliche Temperatur nicht erreicht wird, in reinem Sauerstoff aber zur lebhaften Verbrennung gelangen können. Die Erfahrung bestätigt beide Schlüsse.

Die erste Erscheinung lässt sich am Schwefel und Phosphor beobachten. Schwefel brennt an der Luft mit einer schwachen blauen Flamme, die bei Tage kaum sichtbar ist. Bringt man aber den in einem eisernen, langgestielten Löffel brennenden Schwefel in eine Flasche mit Sauerstoff, so entflammt sich der Schwefel kräftig und verbrennt schnell mit heller blauer Flamme.

Noch deutlicher wird der Unterschied beim Phosphor. Ein in einem ähnlichen Löffel entzündetes Stück Phosphor brennt an der Luft mit gelblichweisser Flamme, ähnlich der einer Kerze. Wird der Löffel in Sauerstoff gesenkt, so erfüllt sich alsbald die Flasche mit einem sonnenhellen Lichte.

Verbrennung des Eisens. Ein Stoff, der an der Luft nicht leicht zum Brennen gebracht werden kann, ist Eisen. Wenn man ein Stück Eisen, etwa eine Uhrfeder, an der Luft erhitzt, so verbindet es sich allerdings mit dem Sauerstoff, und die entstandene Verbindung überzieht das Eisen in Gestalt einer grauen, spröden Masse, die beim Biegen des Stückes abspringt. Aber es brennt nicht fort, und nur wenn man kleine

Stäubchen von Eisen in die Flamme streut, kann man sie zum Verbrennen erhitzen (S. 37).

Dagegen erfolgt die Verbrennung des Eisens in reinem Sauerstoff viel leichter. Eine dünne Uhrfeder aus Stahl, an deren Ende ein Stück Feuerschwamm oder Zunder befestigt ist, lässt sich wie Holz im Sauerstoff verbrennen. Zuerst entwickelt der glimmende Zunder eine lebhafte Flamme, durch welche das Ende der Uhrfeder weissglühend wird; dann beginnt das Eisen unter Funkensprühen zu brennen, und das Produkt der Verbrennung fällt von Zeit zu Zeit in Gestalt einer weissglühenden Schlacke zu Boden. Damit diese das Glas nicht zersprengt, ist es gut, die Flasche zu einem Drittel mit Wasser gefüllt zu haben.

Oxyde. Fast alle chemischen Elemente sind fähig, sich mit Sauerstoff zu verbinden und unter entsprechender Gewichtsvermehrung neue Stoffe zu bilden. Nach dem griechischen Namen des Sauerstoffs: Oxygenium nennt man seine Verbindungen mit anderen Elementen (und auch mit einigen zusammengesetzten Stoffen) Oxyde. So ist Quecksilberoxyd, wie wir bereits erfahren haben, eine Verbindung des Quecksilbers mit Sauerstoff. In der Natur sind Sauerstoff und seine Verbindungen überaus verbreitet. Aus seinem Vorkommen in der atmosphärischen Luft, die unsere ganze Erdoberfläche umgiebt und alle ihre Zwischenräume durchdringt, folgt, dass diejenigen Stoffe, welche mit dem Sauerstoff bei gewöhnlicher Temperatur Verbindungen bilden können, dieses im Laufe der Jahrtausende grossenteils gethan haben müssen. Dies ist eine der Ursachen für die grosse Verbreitung der Sauerstoffverbindungen in der Natur.

Die Existenz brennbarer Stoffe. Die brennbaren, d. h. der Verbindung mit Sauerstoff fähigen, Stoffe sind in der Natur nichtsdestoweniger auch im unverbrannten Zustand reichlich vorhanden und man muss sich die Frage vorlegen, warum sie nicht längst verbrannt sind. So kann ein Stück Kohle oder Schwefel Jahre, ja Jahrhunderte lang an der Luft liegen, ohne Verbrennung zu erfahren. Damit dieses geschieht, muss es angezündet werden, und wir haben uns zu fragen, welcher neue Umstand hierdurch herbeigeführt wird.

Das Anzünden besteht darin, dass man eine Stelle des brennbaren Körpers auf eine höhere Temperatur (die etwa um 500 bis 600 Grad belegen ist) erhitzt. Auf welche Weise die Erhitzung bewirkt wird, ist gleichgültig; es kommt nur auf die Temperatur und die Berührung mit dem Sauerstoff an. Der erhitzte Teil beginnt dann zu verbrennen. Hierbei werden Wärmemengen frei, durch welche die angrenzenden Teile des brennenden Körpers ihrerseits erhitzt werden. Die Verbrennung geht auf diese Teile über, und so setzt sich der Vorgang fort, bis alles verbrannt ist.

Der einzige Umstand, durch welchen die verbrennenden Teile sich von denen unterscheiden, die nicht verbrennen, ist ihre Temperatur.

Es sieht so aus, als wenn die Fähigkeit, sich mit Sauerstoff zu verbinden, den meisten Stoffen erst bei höherer Temperatur zukäme. Dies wäre indessen keine ganz richtige Auffassung. Man kann bei der entsprechenden Untersuchung keine Temperatur finden, bei welcher die Verbrennung eben beginnt, so dass unterhalb dieses Punktes gar keine Verbrennung eintritt. Vielmehr handelt es sich um einen allmählichen Übergang.

Die verbrennlichen Stoffe vereinigen sich also bei allen Temperaturen mit dem Sauerstoff, aber mit sehr verschiedenen Geschwindigkeiten. Je höher die Temperatur ist, um so schneller erfolgt die Verbindung; beim Sinken der Temperatur hingegen wird der Vorgang immer langsamer und vermindert sich bald bis zur Unmerklichkeit.

* **Langsame Verbrennung.** Ein Körper kann demnach bei gewissen mittleren Temperaturen sich mit Sauerstoff zu verbinden beginnen, ohne dass er in Brand gerät. Dieses tritt erst ein, wenn die bei der Verbrennung entwickelte Hitze die angrenzenden Teile des Körpers auf eine so hohe Temperatur bringt, damit auch diese mit genügender Geschwindigkeit verbrennen. Die Temperatur, welche diese angrenzenden Teile erreichen, hängt einerseits ab von der Wärmemenge, die ihnen durch die Verbrennung zugeführt wird, andererseits von der Wärmemenge, welche sie durch Leitung und Strahlung verlieren. Nicht früher, als bis die erste die zweite hinreichend übertrifft, um die Temperatur der schnellen Verbindung aufrecht zu erhalten, kann diese eintreten. Daraus folgt, dass das Anzünden oder die Einleitung einer selbständigen Verbrennung ebenso sehr von der Form und Verteilung der Stoffe als von ihrer Natur abhängig ist, wie das uns auch die tägliche Erfahrung beim Anzünden der Brennstoffe lehrt.

Einfluss der Temperatur auf die Geschwindigkeit. Das Gesetz, dass die Geschwindigkeit chemischer Vorgänge, d. h. das Verhältnis der umgewandelten Mengen zu der erforderten Zeit mit steigender Temperatur schnell zunimmt, ist ganz allgemein und gilt für chemische Vorgänge aller Art. Wir haben im allgemeinen keinen Grund anzunehmen, dass irgend ein chemischer Vorgang, welcher bei höherer Temperatur stattfindet, bei niederer nicht eintreten kann. Wenn wir keine Umwandlung bemerken, so liegt das nur daran, dass sie zu langsam für unsere Beobachtung verläuft.

Unser Kohlenvorrat im Keller verbrennt ebenso während er im Keller lagert, wie im Ofen; nur im ersten Falle mit so grosser Langsamkeit, dass wir auch nach mehreren Jahren keine merkliche Abnahme nachweisen könnten. Lagern aber grosse Mengen Kohle unter Umständen, welche die Zerstreuung der bei der langsamen Verbrennung entwickelten Wärme hindern, so steigt die Temperatur, der Vorgang wird beschleunigt und kann so schnell werden, dass er in die lebhafte Verbrennung übergeht. Man nennt diese Erscheinung die Selbstentzündung der Kohle.

Physikalische Eigenschaften des Sauerstoffs. Um die Dichte des Sauerstoffs zu bestimmen, muss man an einer gegebenen Menge

das Gewicht und den eingenommenen Raum messen (S. 29). Letzteres kann leicht in einer nach Kubikcentimetern eingeteilten Glasröhre geschehen. Das Gewicht ist weniger leicht zu bestimmen, da der Sauerstoff sehr leicht ist und seine Wägung in den erforderlichen grossen Gefässen Schwierigkeiten bereitet. Wir gehen daher einen indirekten Weg.

Kaliumchlorat entwickelt, wie wir wissen, durch Erhitzen Sauerstoff. Dabei hinterbleibt im Gefäss eine weisse Substanz; ein weiterer Stoff entsteht nicht. Bestimmt man daher das Gewicht des zum Versuch genommenen Kaliumchlorats und später das des Rückstandes, so ist der Unterschied gleich dem Gewichte des entwickelten Sauerstoffs. Wird dieser in einem passenden Messgefässe aufgefangen (Fig. 12), so kann

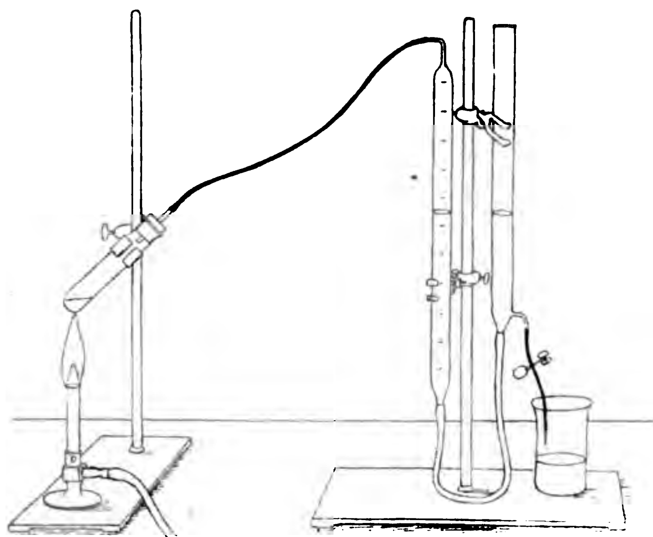


Fig. 12.

man sein Volum ablesen und seine Dichte nach der Formel $d = m/v$ berechnen. Wird der Versuch mit 1 g Kaliumchlorat ausgeführt, so zeigt sich, dass nach vollständiger Zersetzung und nach der Abkühlung auf die Zimmertemperatur der entwickelte Sauerstoff rund 290 ccm einnimmt. Der Gewichtsverlust des Kaliumchlorats beträgt 0·392 g, die Dichte des Sauerstoffs ist somit 0·00135.

Normaltemperatur und Normaldruck. Indessen ist dieses Ergebnis noch nicht genau genug definiert. Der von einem Gase eingenommene Raum ist in hohem Masse abhängig von dem Drucke und der Temperatur, und man wird daher in weiten Grenzen veränderliche Werte der Dichte erhalten, wenn man die Messung unter verschiedenen Umständen ausführt. Es ist deshalb ein Übereinkommen bezüglich einer

normalen Temperatur und eines normalen Druckes getroffen worden, für welche die Dichten der Gase bestimmt werden sollen. Als normale Temperatur gilt die des schmelzenden Eises; sie ist an unseren Thermometern mit 0° bezeichnet.

Als normaler Druck gilt der mittlere der Atmosphäre, der gleich dem Drucke einer Quecksilbersäule von 76 cm Höhe angenommen ist.

Da aber die Dichte des Quecksilbers gleichfalls von der Temperatur abhängig ist, so muss hinzugefügt werden, dass die Temperatur des Quecksilbers 0° betragen soll. Alsdann ist die Dichte des Quecksilbers gleich 13·595; 1 ccm wiegt somit 13·595 g und eine Säule von 1 qcm Querschnitt und 76 cm Höhe wiegt $76 \times 13{\cdot}595 = 1033{\cdot}2$ g.

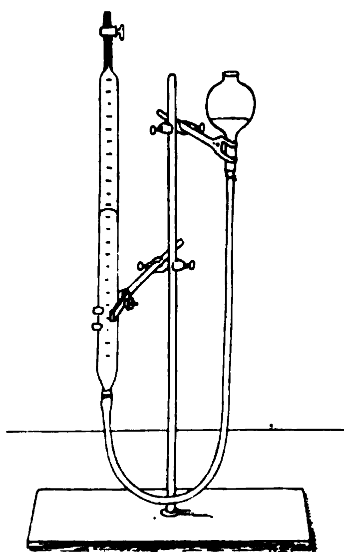


Fig. 13.

Der Druck einer Atmosphäre ist also gleich der Wirkung eines Gewichtes von 1033 g, etwas mehr als einem kg auf die Fläche eines qcm [1]).

Das Boylesche Gesetz. Die Messung des von dem Sauerstoffgase eingenommenen Raumes lässt sich nun nicht immer bei 0° und Atmosphärendruck ausführen, und die unter anderen Umständen gemachten Messungen müssen entsprechend umgerechnet werden. Hierzu ist die Kenntnis des Verhaltens des Sauerstoffs gegen Änderungen des Druckes und der Temperatur erforderlich.

Erstere wird mittels des Apparates Fig. 13 gewonnen. Der Sauerstoff ist in einer geteilten Röhre enthalten, welche unten in einen Gummischlauch ausläuft, dessen zweites Ende mit einem beweglichen Gefäss verbunden ist. Ein Teil des Messrohres, der Gummischlauch und das

[1]) Da das Gewicht einer gegebenen Masse mit dem Orte ein wenig veränderlich ist, so ist auch die oben definierte Druckeinheit der gleichen Veränderlichkeit unterworfen. Handelt es sich um grössere Genauigkeit, so wird vorausgesetzt, dass die Gewichtsbestimmung in Meereshöhe unter 45° geographischer Breite ausgeführt werden soll, bez. dass die an anderem Orte ausgeführte Messung auf diese Bedingungen umgerechnet wird.

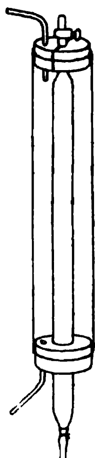
Noch besser ist der Übergang auf absolute Einheiten. Da die Kraft, mit welcher 1 g infolge der Schwere wirkt, in Meereshöhe unter 45° gleich 980·53 absoluten Einheiten ist (S. 25), so folgt der Druck der Atmosphäre gleich $980{\cdot}53 \times 1033{\cdot}2 = 1013130$, sehr nahe 10^6 abs. Eine Quecksilbersäule von 75 (statt 76) cm Höhe würde fast genau 10^6 absolute Druckeinheiten ergeben.

Gefäss sind mit Quecksilber gefüllt. Durch Heben und Senken des Gefässes kann man den Druck ändern, unter welchem der Sauerstoff steht. Den vom Sauerstoff eingenommenen Raum kann man an der geteilten Röhre ablesen. Der Druck ergiebt sich in cm Quecksilber als die Summe aus dem äusseren Luftdrucke (dem Barometerstande) und dem Höhenunterschiede der beiden Oberflächen des Quecksilbers. Dieser Höhenunterschied ist mit negativen Zeichen zu berechnen, wenn die äussere Quecksilberoberfläche niedriger steht, als die den Sauerstoff abgrenzende. Man ermittelt so eine Anzahl zusammengehöriger Werte von Raum und Druck.

Durch derartige Messungen, die von verschiedenen Physikern mit grosser Sorgfalt ausgeführt worden sind, hat sich ergeben, dass zwischen Druck und Raum eine sehr einfache Beziehung besteht. Bezeichnet man mit p_1 und p_2 zwei beliebige Drucke und mit v_1 und v_2 die zugehörigen Räume des Sauerstoffs, so gilt die Formel $p_1 : p_2 = v_2 : v_1$ oder $p_1 v_1 = p_2 v_2$. Es verhalten sich also die Drucke umgekehrt wie die Räume, oder die Produkte aller zusammengehörigen Werte von Druck und Raum sind gleich gross.

Das hier am Sauerstoffgase gefundene Gesetz ist diesem Stoffe nicht eigentümlich, sondern gilt für alle anderen Gase gleichfalls. Es ist im Jahre 1660 von Boyle entdeckt worden und wird nach ihm benannt.

Das Gesetz von Gay-Lussac und Dalton. Der Druck ist nicht der einzige Umstand, welcher den Raum eines Gases beeinflusst. Auch mit der Temperatur ändert sich dieser Raum, indem er in gleichem Sinne zu- und abnimmt, wie die Temperatur steigt und sinkt. Um den Betrag dieser Änderung zu bestimmen, müssen wir ausser der Temperatur des schmelzenden Eises einen anderen festen Temperaturpunkt wählen. Als solcher dient die Temperatur des siedenden Wassers, und zwar da sich diese Temperatur mit dem Drucke ändert, des unter dem Drucke einer Atmosphäre (= 76 cm Quecksilber) siedenden Wassers.


Fig. 14.

Um den Betrag der Raumänderung zwischen diesen beiden Temperaturpunkten zu ermitteln, bedienen wir uns desselben Apparates, welcher zum Nachweise des Boyleschen Gesetzes benutzt worden ist (Fig. 14). Das geteilte, den Sauerstoff enthaltende Rohr wird mit einem gläsernen Mantel umgeben, in welchen Wasser und Eisstücke gebracht werden. Der Sauerstoff nimmt schnell die Temperatur des schmelzenden Eises an, und nachdem das äussere Gefäss so gestellt worden ist, dass die beiden Quecksilberflächen in gleicher Höhe stehen, können wir den Raum ablesen, welchen der Sauerstoff bei 0° und dem augenblicklichen Luftdruck einnimmt.

Nun entfernen wir das Eis und leiten dafür Wasserdampf in den Mantel. Der Sauerstoff vergrössert seinen Raum, und nachdem wir wieder die beiden Quecksilberflächen auf gleiche Höhe gebracht haben, können

wir den Raum ablesen, welchen der Sauerstoff bei gleichem Drucke wie früher, aber bei der Temperatur des siedenden Wassers einnimmt. Genaue Messungen dieses Betrages haben gezeigt, dass hierbei der Raum sich im Verhältnis 1 : 1,367 vergrössert.

Auch diese Beziehung hat sich als ein allgemeines Gesetz erwiesen, welches für alle Gase gültig ist. Die gefundene Zahl kennzeichnet somit nicht eine besondere Eigenschaft des Sauerstoffs, sondern eine allgemeine Eigenschaft des Gaszustandes. Das Gesetz, dass alle Gase sich zwischen übereinstimmenden Temperaturen um gleichviel ausdehnen, ist gleichzeitig im Jahre 1801 von Dalton und von Gay-Lussac gefunden worden; gewöhnlich wird es nach letzterem benannt. In Zeichen stellt es sich folgendermassen dar:

$$v_t = (1 + \alpha t) v_0,$$

wo v_t den Raum bei der Temperatur t, v_0 den beim Eispunkte und α den hundertsten Teil der Ausdehnung zwischen dem Eispunkte (0° C.) und dem Siedepunkte (100° C.) des Wassers darstellt. In Zahlen ist $\alpha = 0{\cdot}00367$ oder $^1/_{273}$.

Diese Formel giebt die Ausdehnung vom Eispunkte ab. Will man die Ausdehnung zwischen zwei beliebigen Temperaturen t und t' haben, so wendet man die obige Formel auf beide Temperaturen an und eliminiert v_0 aus den Gleichungen. Man erhält:

$$\frac{v_t}{1 + \alpha t} = \frac{v_{t'}}{1 + \alpha t'} = v_0,$$

und ersieht hieraus, dass man durch Dividieren mit der Grösse $1 + \alpha t$ den bei der Temperatur t beobachteten Raum auf den Raum bei der Normaltemperatur 0° C. umrechnet.

* Es ist besonders zu betonen, dass die Grösse α der hundertste Teil der Ausdehnung der Raumeinheit zwischen dem Eis- und dem Siedepunkte ist, und nicht etwa zwischen irgend einer anderen Temperatur und einer 100° C. höher belegenen. Wie man leicht sieht, ist der Zahlenwert von α, dem Ausdehnungskoeffizienten der Gase, von der Wahl der Ausgangstemperatur abhängig.

Die Temperaturskala. Da die Wärmeausdehnung bei allen Gasen unabhängig von ihrer Natur den gleichen Wert hat, benutzt man die Raumänderung der Gase zur Einteilung der Temperatur. Man nennt die Temperatur des schmelzenden Eises Null und die des unter Atmosphärendruck siedenden Wassers Hundert. Dieses Temperaturgebiet wird in hundert Teile oder Grade geteilt, welche der Raumänderung proportional sind. Um diese Einteilung von anderen, die gleichfalls in Gebrauch sind, zu unterscheiden, nennt man sie die Centesimal- oder Celsiussche Skala und bezeichnet sie mit C.

Sei also (Fig. 15) der Raum einer gegebenen Menge Sauerstoff oder eines anderen Gases in einer cylindrischen Röhre durch 0° C. bezeichnet,

so wird der Raum beim Siedepunkte des Wassers durch die mit 100° C. bezeichnete Stelle begrenzt sein, und es werden sich die Räume oe und os verhalten wie 1 : 1·367. Die Strecke es wird in 100 Teile geteilt, und jeder dieser Teile bezeichnet 1° C. Eine solche Röhre, an der das Gas durch einen leicht beweglichen Stempel abgeschlossen und welche wie eben beschrieben eingeteilt wäre, könnte offenbar als Thermometer oder Temperaturmesser dienen.

Der absolute Nullpunkt. Nun beschränken sich aber die vorkommenden Temperaturen nicht auf das Gebiet zwischen dem Eis- und dem Siedepunkte. Über den letzteren hinaus lässt sich offenbar unser Thermometer bis ins Unbegrenzte verlängern, denn für höhere Temperaturen ist keine Grenze ersichtlich.

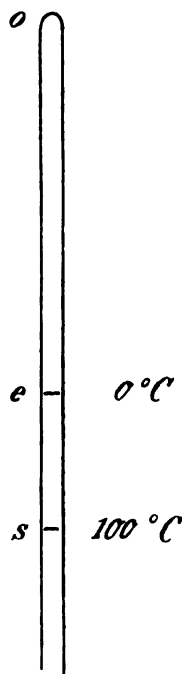


Fig. 15.

Nach der anderen Seite dagegen ist unser Thermometer begrenzt, denn wir können nur eine bestimmte Anzahl Grade abtragen, bis wir den Punkt des Raumes Null erreicht haben. Diese Anzahl berechnet sich wie folgt: Wird der Raum oe = 1 gesetzt, so ist der Raum es = 0·367; ein Grad ist der hundertste Teil hiervon, sein Raum beträgt daher 0·00367, und wir können nur soviel Grade nach o hin abtragen, als solche Teile in der Einheit enthalten sind. Nun ist $^1/_{0\cdot00367} = 273$; wenn wir die Temperatur um 273° C. unter dem Eispunkte erniedrigen könnten, so müsste der Sauerstoff oder irgend ein anderes Gas den Raum Null einnehmen.

Abgesehen davon, dass vor Erreichung dieses Zustandes alle Gase sich verflüssigen, ist es thatsächlich bisher nicht gelungen, eine so niedrige Temperatur herzustellen; der tiefste Punkt, der bisher erreicht worden ist, liegt bei 263° unter dem Eispunkte, und die wachsenden Schwierigkeiten, weiter nach unten zu gelangen, machen es ganz wahrscheinlich, dass man den Punkt — 273° nie erreichen wird. Man nennt ihn den absoluten Nullpunkt.

Die absolute Temperatur. Die Bezeichnung der Temperatur des schmelzenden Eises mit 0° C. bringt es mit sich, dass die darunter liegenden Temperaturen negative Werte erhalten. Dies ist nicht nur willkürlich, sondern auch in gewisser Weise sinnwidrig, da verschiedene Temperaturen zu einander nie in einem Verhältnis stehen, wie positive und negative Grössen im mathematischen Sinne. Deshalb ist in der Wissenschaft eine andere Art der Temperaturzählung gebräuchlich geworden. Man nimmt als Nullpunkt jene 273° C. unter dem Eispunkt liegende unerreichbare Temperatur und zählt mit gleicher Gradeinteilung wie bei der Centesimalskala von dort ab aufwärts.

Ausser dem Gewinn, dass man negative Temperaturzahlen ganz vermeidet, hat man bei dieser Zählung noch den, dass das Ausdehnungsgesetz der Gase eine besonders einfache Gestalt annimmt: der Raum wird der Temperatur einfach proportional. Ist der Raum oe unseres Gasthermometers (Fig. 15) in 273 Teile geteilt und ist diese Teilung beliebig weit nach oben fortgesetzt, so giebt der in diesen Einheiten gemessene Raum unmittelbar den Zahlenwert der Temperatur an. Man nennt die auf diese Weise gemessene Temperatur die absolute Temperatur im Gegensatz zu der vom Eispunkte abgezählten Celsiustemperatur. Die Beziehung zwischen beiden Skalen ist sehr einfach, denn die absoluten Grade betragen 273 Einheiten mehr als die Celsiusgrade. Bezeichnet man erstere mit T, letztere mit t, so besteht die Beziehung:

$$T = 273 + t,$$

wobei natürlich negative Celsiustemperaturen mit ihrem Zeichen in Rechnung gebracht, d. h. von 273 abgezogen werden müssen.

Zum Unterschiede der Zahlenangaben absoluter Temperaturen von den Celsiustemperaturen kennzeichnet man sie mit dem Buchstaben **A**; es sind also n^0 **A** $= (n - 273)^0$ C.

Gleichzeitige Geltung der Gasgesetze. Bei den bisherigen Erörterungen sind einige stillschweigende Voraussetzungen gemacht worden, die jetzt ausgesprochen werden sollen. Da sowohl die Temperatur wie der Druck den Raum eines Gases beeinflussen, so muss natürlich vorausgesetzt werden, dass die für den Einfluss je einer dieser Grössen ausgesprochenen Gesetze, das Boylesche und das Gay-Lussacsche, nur für den Fall gelten, dass die andere Veränderliche konstant gehalten wird. Es gilt mit anderen Worten das Boylesche Gesetz nur für konstante Temperatur, das Gay-Lussacsche nur für konstanten Druck.

Wir wollen zunächst die Frage beantworten, wie gross die Drucksteigerung eines Gases ist, wenn wir es erwärmen, ohne seinen Raum zu vergrössern. Gehen wir von Null Grad Celsius und dem Drucke p_0 aus, wobei das Gas den Raum v_0 haben möge, und erwärmen bei konstantem Drucke auf t^0, so wird das Volum nach dem Gay-Lussacschen Gesetze $v_t = v_0(1 + \alpha t)$. Um nun den früheren Raum v_0 wieder zu erreichen, müssen wir den Druck vergrössern. Der erforderliche Wert p_t ergiebt sich aus dem Boyleschen Gesetz; da die zu einander gehörigen Drucke und Räume v_t und p_0, bez. v_0 und p_t sind, so gilt $v_0 p_t = v_t p_0$. Wird hiermit v_0 (oder v_t) aus der vorigen Gleichung eliminiert, so folgt:

$$p_t = p_0(1 + \alpha t).$$

Das heisst: die Zunahme des Druckes durch eine Temperaturänderung bei konstantem Raume erfolgt in demselben Verhältnisse, wie die Raumänderung bei konstantem Drucke erfolgt wäre. Oder der Ausdehnungskoeffizient der Gase ist gleich ihrem Druckkoeffizienten.

Das allgemeine Gasgesetz. In dem Falle, dass Druck und Temperatur gleichzeitig geändert werden, führt folgende Überlegung zum

Ziele. Bei gleicher Temperatur gilt die Beziehung $p_1 v_1 = p_2 v_2$ (S. 71). Ändert man die Temperatur, so gilt bei konstantem Drucke $\frac{v_1}{1+\alpha t_1} = \frac{v_2}{1+\alpha t_2}$ (S. 72) und bei konstantem Volum $\frac{p_1}{1+\alpha t_1} = \frac{p_2}{1+\alpha t_2}$ (S. 74). Es ist also gleichgültig, ob man den Einfluss der Temperatur beim Druck oder beim Volum in Rechnung bringt; er wird durch die gleiche Formel dargestellt. Ändert sich demnach gleichzeitig Druck, Temperatur und Volum, so gilt allgemein:

$$\frac{p_1 v_1}{1+\alpha t_1} = \frac{p_2 v_2}{1+\alpha t_2}.$$

Hieraus ergiebt sich die Formel zur Umrechnung eines bei irgend einer Temperatur t und irgend einem Drucke p beobachteten Gasvolums auf das Volum v_0, welches das Gas bei der Temperatur $t_0 = 0°$ C. und dem Drucke $p_0 = 76$ cm Quecksilber einnehmen würde. Denn da gemäss der eben gegebenen Formel auch

$$\frac{pv}{1+\alpha t} = \frac{p_0 v_0}{1+\alpha t_0}$$

sein muss, so folgt nach Einführung von $t_0 = 0$:

$$v_0 = \frac{pv}{p_0(1+\alpha t)},$$

eine Formel, welche von vielfältiger Anwendung ist.

Es ist noch darauf hinzuweisen, dass gemäss der allgemeinen Formel die Grösse $\frac{pv}{1+\alpha t}$ für eine gegebene Gasmenge immer denselben Wert behält, welches auch Druck, Temperatur und Volum dieser Gasmenge seien. Man drückt die Beziehung durch die Formel $\frac{pv}{1+\alpha t} = \text{const.}$ aus. Von den drei Grössen p, v, t können daher nur zwei unabhängig angenommen werden; ist die Wahl getroffen, so ist die dritte bestimmt.

Durchsichtiger noch wird das vollständige Gasgesetz durch die Einführung der absoluten Temperatur. Aus $\frac{p_1 v_1}{1+\alpha t_1} = \frac{p_2 v_2}{1+\alpha t_2}$ oder $\frac{p_1 v_1}{p_2 v_2} = \frac{1+\alpha t_1}{1+\alpha t_2}$ ergiebt sich, wenn man $t_1 = T_1 - 273$ und $t_2 = T_2 - 273$ setzt, wegen $\alpha = 1/_{273}$ alsbald $\frac{p_1 v_1}{p_2 v_2} = \frac{T_1}{T_2}$ oder $\frac{p_1 v_1}{T_1} = \frac{p_2 v_2}{T_2}$. Der Ausdruck $\frac{pv}{T}$ bleibt also für alle möglichen Werte, welche Temperatur, Druck und Volum einer gegebenen Gasmenge annehmen können, konstant. Bezeichnet man diese der Gasmenge proportionale Konstante mit r, so lautet das allgemeine Gasgesetz:

$$pv = rT.$$

Die Zahl der Veränderlichen. Freiheitsgrade. Schliesslich soll noch auf einen Punkt hingewiesen werden, der zwar sehr „selbstverständlich" aussieht, von dem sich aber später ergeben wird, dass er von grosser Bedeutung ist. Das Gasgesetz enthält drei veränderliche Grössen, Druck, Volum und Temperatur. Von diesen sind aber nur zwei willkürlich bestimmbar; hat man für sie irgend welche Werte gewählt, so kann die Gleichung nur erfüllt werden, wenn die dritte einen ganz bestimmten Wert annimmt, den man durch Einsetzen dieser Werte in die Gleichung $pv = rT$ erhält. Liegt doch die Bedeutung der Gasgleichung gerade darin, dass sie diesen dritten Wert aus den beiden anderen berechnen lässt. Welche zwei von den drei Veränderlichen man als frei bestimmbare Grössen wählt, ist gleichgültig.

Man drückt dies Verhältnis aus, indem man sagt: der Zustand eines Gases hat zwei Freiheitsgrade oder zwei Freiheiten.

Für das Verhalten der verschiedenen Gebilde ist die Kenntnis ihrer Freiheitsgrade eine grundlegende Sache, und zwar gilt dies nicht nur für das physikalische, sondern auch für das chemische Verhalten. Von dem Begriff der Freiheit eines Gebildes wird daher später vielfach Gebrauch gemacht werden.

* **Geometrische Darstellung der Gasgesetze.** Aus der Mathematik ist erinnerlich, dass man die Thatsache der gegenseitigen Abhängigkeit zweier veränderlicher Grössen, derart, dass, wenn die eine gegeben ist, die andere einen bestimmten Wert annehmen muss, mit dem Ausdruck bezeichnet, dass die eine eine Funktion der anderen sei. In dem Boyleschen Gesetze:

$$pv = C,$$

wo p den Druck, v das Volum eines Gases und C eine Konstante bedeutet, ist p eine Funktion von v. Umgekehrt ist auch v eine Funktion von p, denn diese Beziehung ist notwendig immer gegenseitig.

Wie man an diesem Beispiele sieht, lässt sich der Inhalt eines quantitativen Naturgesetzes dahin aussprechen, dass es zwei (oder mehrere) messbare Eigenschaften eines Gebildes als Funktionen voneinander darstellt.

Wenn die Funktion in Gestalt einer algebraischen Formel gegeben ist, so kann man für jeden Wert der einen veränderlichen Grösse den zugehörigen Wert der anderen berechnen, und kann auch, wenn solche Berechnungen häufig vorzunehmen sind, ein für allemal eine Tabelle in dem erforderlichen Umfange aufstellen.

In vielen Fällen, zumal bei der Erforschung neuer Beziehungen, ist aber ein algebraischer Ausdruck für eine thatsächlich vorhandene Abhängigkeit nicht bekannt. Dann ist es wichtig, ein Verfahren zu besitzen, welches die Grössenbeziehung zu veranschaulichen gestattet, so dass sich die allgemeinen Verhältnisse beurteilen lassen. Hierzu dient in den messenden Wissenschaften allgemein die Darstellung durch Koordinaten.

Man habe durch Messung gefunden, dass einem bestimmten Werte x_1 der einen Grösse ein Wert y_1 der anderen entspricht. Dann misst man auf einer horizontalen Geraden, Fig. 16, von einem ein für allemal gewählten Nullpunkte aus eine Strecke nach rechts ab, welche dem Wert von x_1 entspricht, d. h. welche so viele der passend gewählten Längeneinheiten enthält, als der Zahlenwert von x_1 beträgt. Von diesem Punkte x_1 ab misst man senkrecht den Wert von y_1 wieder in einer passenden Einheit ab. Der so erhaltene Punkt y_1 ist dann ein Bild für die Grössenbeziehung der beiden Werte. Man wiederholt diesen Vorgang für ein zweites zusammengehöriges Wertpaar x_2 y_2 und erhält so einen zweiten Punkt. Durch Fortsetzung des Verfahrens gelangt man zu einer Anzahl derartiger Punkte, und zieht man nun durch all diese eine stetig verlaufende Linie, so hat man ein anschauliches Bild der Beziehung zwischen den beiden veränderlichen Grössen der vorliegenden Erscheinung. Man

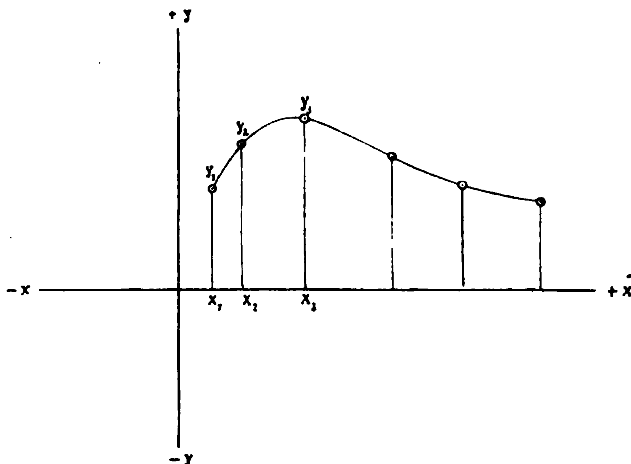


Fig. 16.

nennt die horizontalen Strecken die **Abscissen** und die vertikalen die **Ordinaten** der eingetragenen Punkte; zusammen bezeichnet man sie als die **Koordinaten**.

Die benutzte Darstellungsweise gestattet auch negative Grössen auszudrücken, wenn man festsetzt, dass sie vom Anfangspunkte aus nach links und nach unten gerechnet werden sollen, während positive nach rechts und oben gerechnet werden.

* **Das Ausdehnungsgesetz.** Zur Erläuterung wenden wir das Verfahren zunächst auf bekannte Naturgesetze an; die dabei erhaltenen Linien werden eine Veranschaulichung dieser Funktionen sein. Als erstes Beispiel diene das Gesetz für die Wärmeausdehnung der Gase, indem die Temperaturen als Abscissen, die Räume als Ordinaten angesehen werden. Man berechnet zunächst nach der Formel für konstanten Druck

$$v = v_0 (1 + 0{\cdot}00367\, t)$$

für verschiedene Werte von t die zugehörigen Räume v, indem man für die Konstante v_0 irgend einen bestimmten Wert, z. B. $v_0 = 1$ annimmt, und erhält eine Tabelle wie die nachstehende:

t	v
0°	1·000
10	1·037
20	1·073
50	1·184
100	1·367

Nimmt man die t als Abscissen, die v als Ordinaten, so entsteht folgende Gestalt (Fig. 17).

Die Punkte liegen alle in einer Geraden, und verbindet man sie durch eine Gerade, so ergiebt diese für alle zwischenliegenden Werte

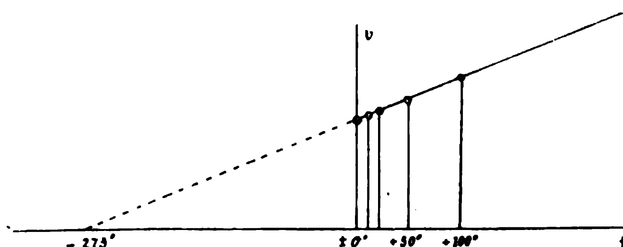


Fig. 17.

der Temperaturen die zugehörigen Räume und umgekehrt. Man kann also eine solche Darstellung zur Ermittelung der Zwischenwerte (Interpolation) an Stelle der Formel benutzen.

Als gerade Linien stellen sich alle Ausdrücke dar, in welchen die beiden Veränderlichen nur in der ersten Potenz und nicht miteinander multipliziert vorkommen. Man nennt sie Funktionen ersten Grades, oder im Hinblick auf die eben gefundene Darstellung lineare Funktionen. Solche haben die allgemeine Form $y = ax + b$, wo a und b Konstanten sind. Und zwar bedeutet b den Wert, welchen y annimmt, wenn $x = 0$ wird (also im vorigen Beispiel das Volum des Gases bei der Temperatur 0° C.), während die Bedeutung von a sich folgendermassen ergiebt. Wendet man die Formel auf zwei bestimmte Punkte $x_1 y_1$ und $x_2 y_2$ an, so folgt durch Subtraktion der beiden Formeln $y_1 = ax_1 + b$ und $y_2 = ax_2 + b$ und Umformung:

$$a = \frac{y_2 - y_1}{x_2 - x_1}.$$

Hierin sind $y_2 - y_1$ und $x_2 - x_1$ die Änderungen, welche y und x gleichzeitig erfahren haben; a bedeutet also das Verhältnis, in welchem

sich die beiden Grössen miteinander ändern. Die anschauliche Bedeutung des Faktors a in dem obigen Beispiele ist die des Ausdehnungskoeffizienten 0·00367, des Verhältnisses zwischen der Zunahme der Raumeinheit und der Temperatur.

Verlängert man die Gerade, welche die Beziehung zwischen Temperatur und Raum ausdrückt, so schneidet sie die Abscissenachse beim Punkte t = —273. An dieser Stelle hat die Ordinate v den Wert Null, bei dieser Temperatur würde also das Gas, falls es bis dahin dem Gesetz folgte, den Raum Null einnehmen. Dies ist, wie man sieht, eine anschauliche Darstellung des absoluten Nullpunktes. Da kein Gas bis zu dieser Temperatur hinab untersucht worden ist, so ist diese Verlängerung nicht der Ausdruck beobachteter Thatsachen, sondern hat entweder nur einen formalen Sinn, oder drückt eine mehr oder weniger wahrscheinliche Vermutung aus. Man nennt ein solches Verfahren eine Extrapolation, und muss sich immer die zweifelhafte Beschaffenheit seiner Ergebnisse vor Augen halten. Im vorliegenden Falle wäre die Vermutung irrig, da die meisten Gase schon in den bekannten Gebieten oberhalb des absoluten Nullpunktes ihre Formart ändern und flüssig, bez. fest werden.

*** Die Darstellung des Boyleschen Gesetzes.** Die Beziehung zwischen dem Raume und dem Drucke eines Gases bei konstanter Temperatur wird durch die Formel pv = C dargestellt, wo C eine Grösse ist, die sich mit der Menge des Gases und der Temperatur ändert, für gegebene Werte derselben aber konstant bleibt. Der Ausdruck ist offenbar nicht ersten Grades in Bezug auf p und v, da er ein Produkt beider enthält, sondern zweiten Grades. Demgemäss wird er auch nicht durch eine Gerade dargestellt. Nimmt man die Konstante C = 100 an, so erhält man folgende Tabelle:

p	v
1	100
5	22
10	10
20	5
100	1

und die Darstellung ergiebt die gekrümmte Linie der Fig. 18 (S. 80), welche man eine rechtwinklige Hyperbel nennt. Die beiden Zweige nähern sich den Abscissen immer mehr, ohne sie je zu berühren oder zu schneiden. Man nennt Gerade, welche einer Kurve gegenüber diese Eigenschaft haben, Asymptoten; und diese Art der Näherung die asymptotische. Da gleichzeitig mit der Näherung an die eine Achse die Kurve sich immer mehr von der anderen Achse entfernt, so drückt diese Beziehung hier die Thatsache aus, dass bei noch so grossem Druck der Raum des Gases nie gleich Null wird, und ebenso, dass bei noch so grossem Raum

der Druck nicht Null wird. Doch wäre die Ausdehnung dieses Schlusses ins Unbegrenzte wieder eine Extrapolation (S. 79), die den entsprechenden Bedenken unterliegt.

Dichte des Sauerstoffs. Nach diesen langen, aber notwendigen Vorbereitungen können wir aus dem beobachteten Raume v des Sauerstoffs bei der Temperatur t und dem Drucke p seinen „reduzierten Raum“ v_0 bei 0° und dem Drucke p_0 (gleich einer Atmosphäre oder 76 cm Quecksilber) nach der Formel

$$v_0 = \frac{pv}{p_0(1+\alpha t)} = \frac{pv}{76\,(1+0{\cdot}00367\,t)}$$

berechnen. Nach den sehr genauen Messungen von Morley beträgt das

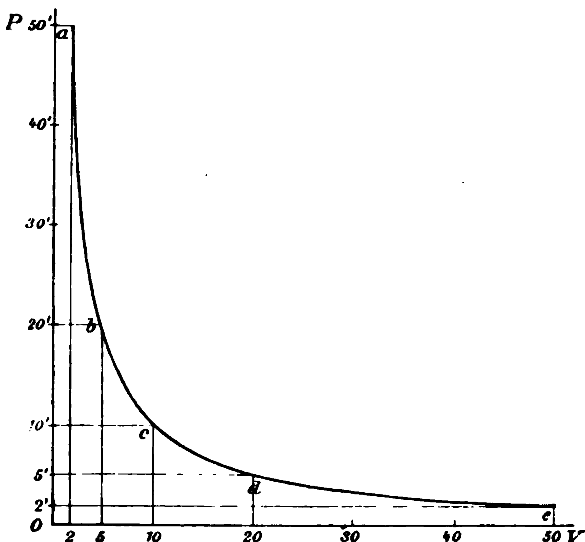


Fig. 18.

Gewicht von 1 ccm Sauerstoff im Normalzustande 0·0014290 g; seine Dichte ist also 0·0014290. Umgekehrt nimmt 1 g Sauerstoff im Normalzustande 699·8 ccm ein; seine Räumlichkeit ist also 699·8. Bei beliebigen Drucken p und Temperaturen t sind diese Werte:

$$\text{Dichte:} \qquad 0{\cdot}0014290\,\frac{p}{76\,(1+0{\cdot}00367\,t)},$$

$$\text{Räumlichkeit:} \qquad 699{\cdot}8\,\frac{76\,(1+0{\cdot}00367\,t)}{p}.$$

Flüssiger Sauerstoff. Der Sauerstoff ist lange Zeit nur in gasförmigem Zustande bekannt gewesen; erst im Jahre 1877 ist er gleichzeitig und unabhängig von Pictet und Cailletet in eine Flüssigkeit ver-

wandelt worden. Diese ist bläulich gefärbt und siedet bei —180° C. unter Atmosphärendruck. Steigert man den Druck, so erhöht sich der Siedepunkt. Man kann auf diese Weise, indem man den Druck bis auf 50 Atmosphären steigert, den Siedepunkt bis auf — 118° bringen. Bei höherem Drucke kann man die Erscheinung des Siedens überhaupt nicht mehr hervorrufen; andererseits lässt sich oberhalb —118° der Sauerstoff durch keinen noch so hohen Druck verflüssigen. Man nennt diese äussersten Werte, bei denen Gas und Flüssigkeit nebeneinander bestehen können, die kritischen Werte; 50 Atmosphären ist also der kritische Druck und — 118° C. oder 155° A. die kritische Temperatur des Sauerstoffs. Genaueres über das Verhalten der Stoffe in der Nähe des kritischen Punktes wird später mitgeteilt werden.

Während früher der flüssige Sauerstoff nur in kleinen Mengen nach mühsamer Vorbereitung gewonnen werden konnte, hat 1896 C. Linde ein Verfahren ausgearbeitet, mittels dessen Luft durch einen stetigen Prozess in den flüssigen Zustand übergeführt werden kann. Das Verfahren beruht darauf, dass sich stark zusammengepresste Luft bei der Entspannung abkühlt. Die hierbei entstandene Kälte wird zunächst dazu benutzt, weitere gepresste Luft vorzukühlen, so dass bei deren Entspannung eine bedeutend tiefere Temperatur entsteht, und indem man diesen Kreislauf unterbrochen wiederholt, kann man die Temperatur bald soweit erniedrigen, dass die entspannte Luft flüssig wird.

Aus dem entstandenen Gemisch von Sauerstoff und Stickstoff dunstet zuerst der Stickstoff ab, da sein Siedepunkt bei —194°, also erheblich tiefer als der des Sauerstoffs liegt, und es hinterbleibt ein immer sauerstoffreicheres Gemisch, zuletzt nahezu reiner flüssiger Sauerstoff.

Die Darstellung des flüssigen Sauerstoffs ist hierdurch so wohlfeil geworden, dass man versucht hat, ihn mit Kohle vermischt als Sprengmittel anzuwenden.

Technischer Sauerstoff. Obwohl der Sauerstoff in unbegrenzten Mengen Jedem zur Verfügung steht, ist die Herstellung von Sauerstoff zum Verkauf doch bereits eine erhebliche Industrie geworden. Dies beruht darauf, dass der Luftsauerstoff mit Stickstoff verdünnt ist und daher bei der Verbrennung nicht so hohe Temperaturen erzeugt, wie der reine. Wo es also darauf ankommt, sehr hohe Temperaturen zu erzielen, muss reiner Sauerstoff verwendet werden, und diesen muss man besonders herstellen.

Die chemischen Methoden, welche hierzu dienen, können hier nicht beschrieben werden. Die Darstellung aus Kaliumchlorat ist für den Grossbetrieb noch zu teuer; man benutzt andere Stoffe, die bei gewissen Temperaturen Sauerstoff aus der Luft aufnehmen, und bei anderen ihn wieder hergeben.

Nur ein Verfahren kann in seinen Grundzügen hier beschrieben werden. Es beruht auf der leichten Herstellung flüssigen Sauerstoffs aus Luft (s. o.). Dem Gemenge von Sauerstoff und Stickstoff, das hier-

bei erzeugt wird, wird der Stickstoffgehalt durch teilweises Verdampfen entzogen. Dadurch, dass man die hierbei entstehende Kälte zur Verflüssigung neuer Luftmengen benutzt, gelangt man dazu, den Sauerstoff und den Stickstoff der Luft ziemlich vollständig voneinander zu trennen, und dies zu einem Preise, der die technische Darstellung lohnend erscheinen lässt.

Der für Verkaufszwecke hergestellte Sauerstoff wird in stählerne Flaschen gepumpt, in denen er unter einem Drucke von 100 Atmosphären steht, und aus denen er durch Aufdrehen eines Schraubenventils mit beliebiger Geschwindigkeit entnommen werden kann. Um bestimmte Geschwindigkeiten dauernd trotz der allmählichen Entleerung der „Bombe" aufrecht zu erhalten, giebt es Reduzierventile, deren Öffnung sich in dem Masse mehr öffnet, als der Druck im Inneren nachlässt, und die dadurch einen vom Druck nahezu unabhängigen Ausfluss bewirken. Meist enthält der käufliche Sauerstoff noch 5 bis 10 Prozent Stickstoff.

Andere Eigenschaften. Am Sauerstoff sind, der grossen Bedeutung dieses Elementes entsprechend, noch viele andere Eigenschaften gemessen worden. Ihre Wichtigkeit ist indessen meist nicht gross genug, um sie hier einzeln zu erörtern. Eine von ihnen, die Löslichkeit in Wasser, soll indessen angegeben werden, da sie vielfach in Frage kommt. Sie ist gering; ein Raumteil Wasser löst bei 0° 0·049, bei 20° 0·031 Raumteile Sauerstoff. Aus der atmosphärischen Luft, in welcher der Sauerstoff nur zu einem Fünftel vorhanden ist, wird auch nur der fünfte Teil gelöst. Hieraus ergiebt sich, dass bei 0° 32 g Sauerstoff 457 l Wasser zu seiner Lösung brauchten, wenn die Lösung mit reinem Sauerstoff gesättigt wird. Wird sie mit Luft gesättigt, so sind erst in etwa 2·3 Kubikmeter Wasser 32 g Sauerstoff enthalten.

Ferner verdient es erwähnt zu werden, dass der Sauerstoff paramagnetisch ist, d. h. vom Magnet ähnlich dem Eisen angezogen wird. Am Gase ist diese Eigenschaft, entsprechend der geringen Dichte, nicht sichtbar; beim flüssigen Sauerstoff lässt sie sich dagegen sehr leicht beobachten.

Ozon. Wenn man reinen Sauerstoff dem Einfluss elektrischer Schwingungen aussetzt, so verändert er seinen Raum, indem er sich zusammenzieht, und nimmt gleichzeitig neue Eigenschaften an. Man führt den Versuch am besten in einem Apparate aus, der aus zwei ineinander gesteckten und miteinander verschmolzenen Röhren besteht. Aussen und innen sind diese Röhren mit einem elektrischen Leiter belegt; jede Belegung wird mit einem Pole eines Induktionsapparates verbunden, und durch den Zwischenraum zwischen beiden Röhren wird der Sauerstoff in langsamem Strome geleitet[1]).

[1]) Eine vorteilhafte Abänderung des Apparates besteht darin, dass man die beiden Belegungen aus verdünnter Schwefelsäure (die ein ziemlich guter

Kennzeichen. Dass etwas Neues entstanden ist, macht sich zunächst dadurch geltend, dass das ausströmende Gas einen starken, die Schleimhäute reizenden und Husten erregenden Geruch besitzt. Ferner schwärzt sich ein in den Gasstrom gehaltenes Stück blanken Silbers, welches an der Luft und auch im reinen Sauerstoff keinerlei Veränderung erfährt. Endlich färbt sich eine farblose Lösung von Jodkalium (S. 49) dunkelbraun, wenn der veränderte Sauerstoff durchgeleitet wird, während gewöhnlicher Sauerstoff keinen Einfluss hat. Alle diese neuen Eigenschaften verlieren sich wieder, wenn man den veränderten Sauerstoff durch eine erhitzte Glasröhre leitet.

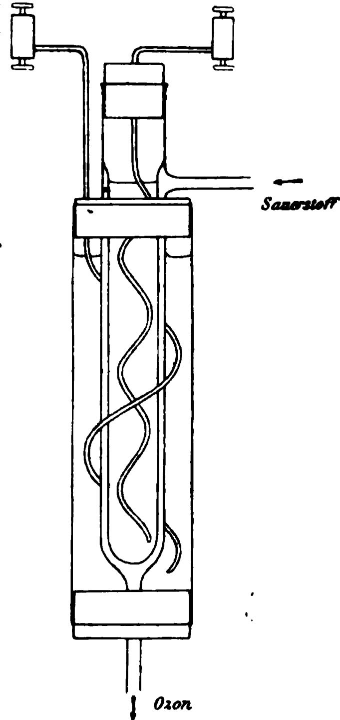


Fig. 19.

Wir stehen hier vor der Thatsache, dass ein einfacher oder unzersetzbarer Stoff andere Eigenschaften annimmt, ohne durch Wechselwirkung mit einem anderen Stoffe in eine chemische Verbindung überzugehen. Denn das Glas des elektrischen Apparates, mit welchem der Sauerstoff während seiner Veränderung in Berührung ist, bleibt vollkommen unverändert, und ebenso die erhitzte Röhre, in welcher sich der veränderte Sauerstoff wieder in gewöhnlichen verwandelt.

Der durch die elektrische Behandlung mit anderen Eigenschaften ausgestattete Sauerstoff entsteht noch unter mancherlei anderen Bedingungen. Er ist schon in sehr kleinen Mengen durch seinen auffallenden Geruch erkennbar und hat deshalb den Namen Ozon erhalten.

Reines Ozon. Der Sauerstoff verwandelt sich in unserem Apparate übrigens nur zu einem geringen Teile in Ozon, so dass das ausströmende Gas ein Gemisch von Sauerstoff mit wenigen Prozenten Ozon ist. Reines Ozon kann man erhalten, wenn man das Gemisch durch eine Röhre leitet, die durch flüssigen Sauerstoff abgekühlt wird; das Ozon verdichtet sich dann zu einer kornblumenblauen Flüssigkeit, die sich bei -110^0 in ein blaues Gas verwandelt. Das Arbeiten mit diesem Gase ist gefährlich, da es leicht

---

Leiter der Elektrizität ist) bildet (Fig. 19); durch die Flüssigkeit wird der Apparat während der Bethätigung kühl gehalten, was von grossem Einfluss auf die Ausbeute ist, da das Ozon durch Erwärmung zerstört, d. h. wieder in gewöhnlichen Sauerstoff verwandelt wird.

explodiert, indem es unter Wärmeentwickelung in gewöhnlichen Sauerstoff übergeht.

Verhältnis des Ozons zum Sauerstoff. Diese letzte Thatsache giebt uns den Schlüssel für das Verständnis der Erscheinungen. Die Wärme, welche das Ozon entwickelt, indem es in gewöhnlichen Sauerstoff übergeht, ist in dem Ozon enthalten gewesen; zwar nicht als Wärme, wohl aber als Energie einer anderen Form, die wir chemische Energie nennen. Wir können also die Gleichung aufstellen:

Sauerstoff + Energie = Ozon[1]).

Durch die Behandlung mit elektrischen Schwingungen wird dem Sauerstoff die Energie zugeführt, welche er zu seiner Umwandlung in Ozon braucht.

Offenbar kann demnach Ozon nur unter solchen Bedingungen aus Sauerstoff entstehen, wo diesem die erforderliche Energie zugeführt werden kann. In der That ist dies unter allen (später aufzuführenden) Umständen, die zur Ozonbildung führen, der Fall.

Allotropie. Elemente, welche infolge verschiedenen Energiegehaltes verschiedene Eigenschaften haben, heissen allotrop. Sauerstoff und Ozon sind also allotrope Formen desselben Elementes. Der Thatbestand der Allotropie ergiebt sich einerseits daraus, dass die verschiedenen Formen ohne Rest ineinander verwandelbar sind, andererseits daraus, dass gleiche Gewichte der beiden Formen mit gleichen Gewichten anderer Stoffe übereinstimmende Produkte geben. So erhält man durch Verbindung irgend eines verbrennlichen Stoffes mit Sauerstoff oder mit Ozon durchaus die gleichen Verbindungen, in denen von der Verschiedenheit der beiden Arten des Sauerstoffs nichts übrig geblieben ist.

Ausser der Verschiedenheit des chemischen Verhaltens und des Energieinhaltes bestehen zwischen Sauerstoff und Ozon auch noch Verschiedenheiten der physikalischen Eigenschaften. Insbesondere ist zu erwähnen, dass die Dichte des Ozons zu der des Sauerstoffs sich wie 3 : 2 verhält. 1 ccm Ozon wiegt im Normalzustande 0·002144 g, und 1 g Ozon nimmt den Raum von 466·5 ccm ein.

Technische Anwendung. Da das Ozon auf oxydierbare Stoffe viel schneller und stärker einwirkt, als gewöhnlicher Sauerstoff, so wird es gegenwärtig auf elektrischem Wege in grossem Massstabe hergestellt und zum Bleichen, Reinigen von Stärke, Verharzen von Ölen u. s. w. technisch verwertet.

[1]) Die Gleichung soll nicht etwa besagen, dass der gewöhnliche Sauerstoff keine Energie enthält, sondern nur, dass Ozon mehr Energie enthält, als gewöhnlicher Sauerstoff.

Sechstes Kapitel.

Wasserstoff.

Darstellung aus Wasser. Eine der wichtigsten und verbreitetsten Sauerstoffverbindungen ist das Wasser. Dieser Stoff enthält neben dem Sauerstoff ein anderes Element, welches den Namen Wasserstoff führt und aus dem Wasser gewonnen werden kann, indem man diesem den Sauerstoff entzieht. Dieses kann beispielsweise mit Hilfe von glühendem Eisen geschehen. Wir haben uns S. 67 überzeugt, dass Eisen bei höherer Temperatur sich mit Sauerstoff verbindet. Bringt man Eisen als dünnen Draht, Drehspäne oder sonst in feiner Zerteilung in einer

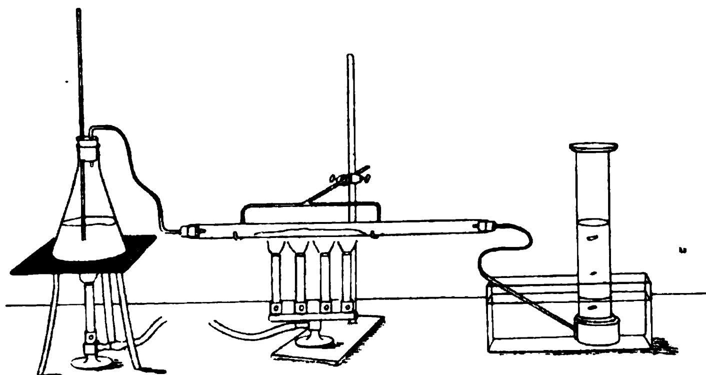


Fig. 20.

Röhre zum Glühen und leitet Wasserdampf darüber (Fig. 20), so verwandelt sich dieser in ein Gas, welches ähnlich wie der Sauerstoff über Wasser aufgefangen werden kann.

Erkennung des Wasserstoffs. Das aufgesammelte Gas gleicht im äusseren Ansehen dem Sauerstoff; es ist wie dieses farb-, geruch- und geschmacklos[1]) und wird vom Wasser nicht merklich aufgelöst. Doch kann man es leicht von Sauerstoff durch dessen bekannte Reaktion unterscheiden. Ein glimmender Holzspan entflammt sich nicht, sondern erlischt. Bringt man aber einen mit Flamme brennenden Span in das Gas, so verlischt er zwar auch, das Gas aber seinerseits entzündet sich und verbrennt mit einer blassen Flamme. Wasserstoff vermag also die Verbrennung des Holzes nicht zu unterhalten, ist aber seinerseits an der Luft brennbar.

[1]) Das aus Wasserdampf und gewöhnlichem Eisen erhaltene Gas zeigt einen unangenehmen, an Erdöl erinnernden Geruch; doch rührt dieser von der Bildung anderer Stoffe aus dem Kohlegehalt des gewöhnlichen Eisens her und tritt bei der Anwendung von reinem Eisen nicht auf.

Nachweis des Sauerstoffs aus Wasser. Untersucht man hernach das Eisen, so findet man es mit einer schwarzgrauen, bröckligen Masse überzogen, welche dieselben Eigenschaften hat, wie der bei der Verbrennung des Eisens in Sauerstoff entstehende Stoff, und in der That wie dieser ein Oxyd des Eisens ist. Es findet also folgender Vorgang statt:


Wasser + Eisen = Wasserstoff + Eisenoxyd.

Andere Darstellungsweise des Wasserstoffs. Der eben beschriebene Versuch hat eine grosse geschichtliche Bedeutung, da er seinerzeit dazu gedient hat, die zusammengesetzte Beschaffenheit des Wassers (das früher als ein Element angesehen wurde) nachzuweisen. Er giebt aber verhältnismässig wenig Wasserstoff aus und ist unbequem auszuführen.

Viel leichter gestaltet er sich, wenn man statt des Eisens ein Metall benutzt, welches schon bei niedriger Temperatur das Wasser zerlegt. Dies geschieht durch die Leichtmetalle, z. B. Magnesium. Übergiesst man Magnesiumpulver, wie es gegenwärtig zur Erzeugung eines hellen, plötzlichen Lichtes beim Photographieren viel gebraucht wird, mit Wasser, so erfolgt bei gewöhnlicher Temperatur zwar keine Einwirkung, beim Erhitzen bis zum Sieden des Wassers entwickelt sich dagegen langsam ein Gas, welches man in gewöhnlicher Weise auffangen und durch seine Brennbarkeit mit blassblauer Flamme als Wasserstoff nachweisen kann.

Man kann die Gasentwickelung sehr beschleunigen, wenn man in dem Wasser etwas Chlormagnesium, eine salzartige Verbindung des Magnesiums, auflöst. Dieses beteiligt sich nicht weiter an dem Vorgange, löst aber das entstehende Oxyd des Magnesiums auf und befreit so die Oberfläche der Metallteilchen von diesem Überzuge, der die Einwirkung des Wassers erschwert.

Endlich giebt es noch Leichtmetalle, welche das Wasser schon bei gewöhnlicher Temperatur mit Heftigkeit zersetzen. Dies geschieht z. B. durch Natrium (S. 54). Bringt man etwas von dem Metall mit Wasser zusammen, so findet eine sehr heftige Einwirkung statt, wobei so viel Wärme entwickelt wird, dass das Metall schmilzt. Um das dabei entstehende Gas aufzufangen, kann man folgendermassen verfahren.

Man bringt etwas Natrium auf das Wasser der Wanne und drückt es mittels eines aus feinem Drahtnetz hergestellten umgekehrten Löffels unter Wasser (Fig. 21). Das entwickelte Gas tritt dann durch die Maschen des Netzes nach oben, während das Metall festgehalten wird. Führt man den Löffel unter eine umgekehrte, mit Wasser gefüllte Röhre, die in der Wanne steht, so kann man das Gas sammeln und es als Wasserstoff nachweisen.

Auch kann man das Natrium in Fliesspapier wickeln und mittels einer Zange geschwind unter die Mündung der Röhre bringen. Das Wasser dringt dann erst nach einigen Augenblicken zum Natrium und dieses steigt innerhalb der Röhre auf, wo es auf das Wasser einwirkt

und Gas entwickelt. Auch hier lässt sich das Gas durch seine Brennbarkeit als Wasserstoff nachweisen.

Gewöhnlich brennt das so erhaltene Gas nicht mit blauer, sondern mit gelber Flamme. Dies rührt daher, dass Flüssigkeitströpfchen darin vorhanden sind, welche die entstandene Natriumverbindung enthalten; von dieser stammt die gelbe Farbe der Flamme. Will man dies vermeiden, so muss man das Gas einige Zeit stehen lassen, bis die Flüssigkeitströpfchen sich gesenkt haben und das Gas nebelfrei geworden ist.

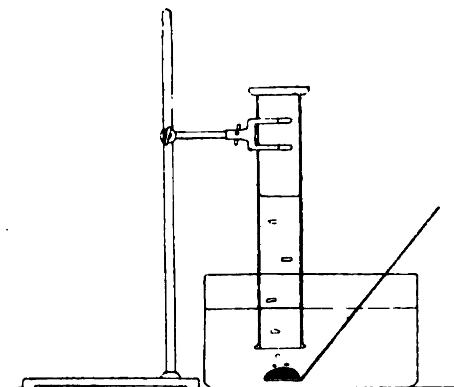


Fig. 21.

Chemische „Kräfte“. Vergleicht man die Methoden, nach denen der Sauerstoff gewonnen wurde, mit denen zur Herstellung des Wasserstoffs, so ergiebt sich ein wesentlicher Unterschied. Das Quecksilberoxyd und das Kaliumchlorat zerfallen bei höherer Temperatur ohne chemische Mitwirkung irgend eines anderen Stoffes in Sauerstoff und den anderen Bestandteil; der Wasserstoff wurde dagegen gewonnen, indem der andere Bestandteil des Wassers nicht als Element abgeschieden wurde, sondern in eine andere Verbindung eintrat. Und zwar erfolgt die Bildung des Wasserstoffs aus Wasser um so leichter, je energischer die Bindung des Sauerstoffs durch den hinzugesetzten Stoff stattfindet, d. h. je beständiger die dabei entstehende Verbindung ist.

Diese Verhältnisse finden sich ähnlich in vielen anderen Fällen wieder. Haben wir eine Verbindung der Stoffe A + B, und bringen zu dieser Verbindung den Stoff C, der sich mit A zu einer sehr beständigen Verbindung vereinigen kann, so bildet sich diese Verbindung A + C und daneben der Stoff B.

Man hat sich diese Verhältnisse lange unter folgendem Bilde vorgestellt, das noch heute viel angewendet wird, wiewohl es in wichtigen Beziehungen unzutreffend ist. Man dachte sich die verschiedenen Stoffe mit Kräften ausgestattet, vermöge deren sie sich gegenseitig binden können. Ist nun die Kraft zwischen A und C grösser, als die zwischen A und B, so muss C die Verbindung A + B zersetzen, wenn beide zusammentreffen; A wird von C gebunden oder festgehalten, und B wird aus seiner Verbindung mit A verdrängt und in Freiheit gesetzt.

Im vorliegenden Falle nahm man an, dass die Kraft zwischen Wasserstoff und Sauerstoff kleiner ist, als die zwischen Eisen und Sauerstoff; wird daher Wasser der Einwirkung des Eisens ausgesetzt, so wird

die kleinere Kraft von der grösseren überwältigt, und der Wasserstoff wird durch das stärkere Eisen aus dem Wasser verdrängt.

Die genauere Kenntnis der chemischen Vorgänge hat dieses Bild als ungeeignet erkennen lassen, das nur in ganz roher Weise einige thatsächliche Beziehungen veranschaulicht, mit anderen Thatsachen dagegen in Widerspruch steht. Es ist indessen infolge seiner langen Anwendung in der Chemie so in die tägliche Sprache dieser Wissenschaft übergegangen, dass man es zum Verständnis derselben kennen muss, wenn man auch besser thut, es nicht anzuwenden. Eine angemessene Darstellung solcher Vorgänge wird bald gegeben werden.

Darstellung des Wasserstoffgases aus Säuren. Alle die beschriebenen Versuche, durch welche Wasserstoff aus Wasser erhalten wird, sind nicht bequem auszuführen, namentlich wenn es sich um die Gewinnung grösserer Mengen handelt. Für diesen Zweck zerlegt man nicht das Wasser, sondern andere Verbindungen des Wasserstoffs.

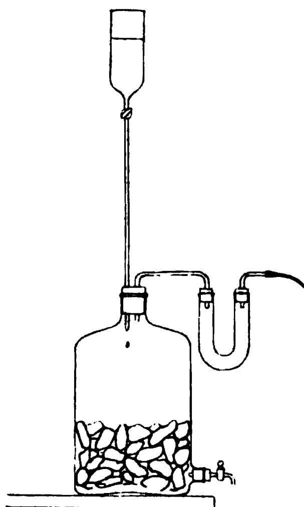


Fig. 22.

Unter den zahlreichen Verbindungen des Wasserstoffs giebt es eine besonders grosse und wichtige Klasse, welche den Namen der Säuren führt. Diese sind Wasserstoffverbindungen, welche die Eigenschaft haben, dass ihr Wasserstoff ausgeschieden wird, wenn Metalle auf sie einwirken. Die Stärke dieser Einwirkung fällt je nach der Natur der Säure verschieden aus, und da es eine grosse Mannigfaltigkeit von Säuren und Metallen giebt, so kann man solche auswählen, welche für den Zweck am besten geeignet sind.

Als geeignetstes Metall dient das Zink (S. 58), als Säure die Salzsäure. Bringt man beide zusammen, so erfolgt schon bei gewöhnlicher Temperatur eine kräftige Einwirkung, durch welche man beliebige Mengen von Wasserstoff in bequemer Weise entwickeln kann.

Die für diesen Zweck dienenden Apparate können sehr verschiedene Einrichtung haben. Eine sehr brauchbare Anordnung zeigt Fig. 22. Das Zink ist in einer Flasche enthalten, welche zweckmässig am Boden noch einen Hals hat, den man mit einem Stopfen und Hahn verschliesst. Im Halse der Flasche ist luftdicht ein zweimal durchbohrter Stopfen befestigt, welcher einen Tropftrichter und ein kurzes Glasrohr trägt. Der Tropftrichter ist von einem gewöhnlichen Trichter dadurch verschieden, dass er durch einen Hahn unterbrochen ist, welcher gestattet, die darin befindliche Flüssigkeit nach Belieben durchfliessen zu lassen oder

abzusperren. Das Gasleitungsrohr trägt einen Gummischlauch, an den die weiteren Apparate angeschlossen werden.

Will man Wasserstoff entwickeln, so braucht man nur den Tropftrichter mit Salzsäure zu füllen und den Hahn vorsichtig zu öffnen, so dass die Säure in einzelnen Tropfen zum Zink tritt. Jeder Tropfen entwickelt alsbald Gas, und man kann durch Einstellung des Hahns jede beliebige Geschwindigkeit der Entwickelung erzwingen. Braucht man kein Gas mehr, so schliesst man den Hahn vollständig und der Apparat ist für den nächsten Gebrauch bereit. Ist die Flasche mit der Flüssigkeit nahezu gefüllt, so lässt man diese durch den unteren Hahn ab.

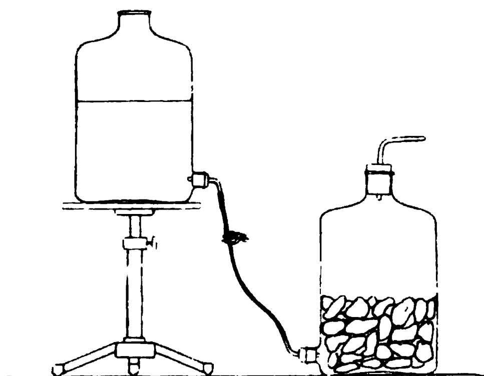


Fig. 23.

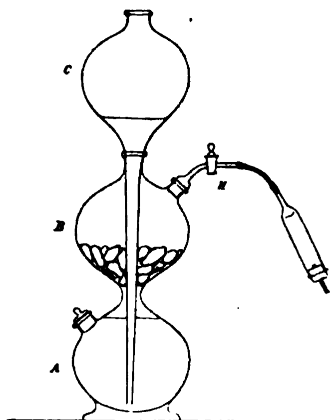


Fig. 24.

In manchen Fällen ist es zweckmässig, den Hahntrichter durch eine zweite Flasche mit Bodenhals zu ersetzen, die durch einen Gummischlauch mit dem Bodenhals der ersten Flasche leicht beweglich verbunden ist. Auf den Schlauch wird eine Klemme von Messingdraht, ein „Quetschhahn", geschoben, der ihn durch Zusammendrücken verschliesst. Die zweite Flasche wird mit Salzsäure gefüllt und oberhalb der ersten aufgestellt (Fig. 23). Mittels einer Schraube wird der Quetschhahn so weit geöffnet, dass die Säure tropfenweise zum Zink fliesst, worauf die Wasserstoffentwickelung beginnt und beliebig geregelt werden kann.

Eine andere Form, welche zwar weniger zweckmässig ist, aber doch viel Anwendung findet, ist in Fig. 24 dargestellt. Der Kippsche Apparat, wie er nach seinem Erfinder heisst, besteht aus dem unteren Doppelgefäss AB, von dem jedes einen seitlichen Hals hat, und dem oberen Kugeltrichter C, dessen langes Rohr bis in den unteren Teil von A reicht und in den Hals von B eingeschliffen ist. In B wird das Zink gebracht, in C die Säure; das Gasentwickelungsrohr ist in dem Seitenhalse von B angebracht und durch einen Hahn verschlossen. Die Wirkungsweise ist die folgende.

Wird der Hahn H geöffnet, so entweicht zunächst die Luft aus dem Apparate; die Säure fliesst aus C nach A, und nachdem A gefüllt ist, tritt sie an das Zink in B. Alsbald beginnt die Gasentwickelung, und der entwickelte Wasserstoff entweicht durch den Hahn H. Wird mehr Gas entwickelt, als durch den Hahn treten kann, so wird die Säure aus B nach A und nach C gedrückt; sie kommt ausser Berührung mit dem Zink und die Entwickelung wird unterbrochen, bez. verzögert. Wird mehr Gas entnommen, so tritt umgekehrt wieder mehr Säure an das Zink, und es wird schneller nachentwickelt.

Während diese selbstthätige Einstellung ein Vorzug des Apparates ist, besteht ein Nachteil darin, dass sich die frische Säure aus C mit der teilweise verbrauchten in A vermischt und so in ihrer Wirkung beein-



Fig. 25.



Fig. 26.

trächtigt wird. Man kann daher die Säure nie vollständig ausnutzen, wie es im erstbeschriebenen Apparate der Fall ist.

Trocknen der Gase. Der Wasserstoff, der auf diese Weise in beliebigen Mengen gewonnen werden kann, ist nicht ganz rein, da er aus den wässerigen Flüssigkeiten, in deren Gegenwart er entsteht, Wasserdampf aufnimmt. Um ihn von diesem zu befreien, leitet man ihn über Stoffe, welche das Wasser binden. Es giebt viele derartige Trockenmittel; eines der bequemsten ist Chlorcalcium, ein weisses, sehr zerfliessliches Salz, das in vielen chemischen Industrien als Nebenprodukt abfällt und daher sehr wohlfeil ist. Man füllt das Salz in eine Röhre, die man in den Weg des Wasserstoffgases einschaltet, und befestigt am einfachsten diese Röhre gleich am Entwickelungsapparate, wie Fig. 22 u. 24 andeuten.

Ein anderes viel wirksameres Trockenmittel ist konzentrierte Schwefelsäure. Da sie eine Flüssigkeit ist, bringt man sie entweder in eine Waschflasche, Fig. 25, in welcher das Gas gezwungen wird, in Blasen

durch die Flüssigkeit zu treten. Oder man breitet sie auf einem Material aus, das eine grosse Oberfläche hat und von der Säure nicht angegriffen wird, wie Glasscherben oder besser Bimsstein. Dieses kann man dann wie einen festen Stoff in Röhren bringen, wobei man nur darauf zu achten hat, dass die Säure durch Wasseranziehung sich vermehrt und nach den tiefsten Teilen des Apparates abfliesst. Man muss also einen Sammelraum für diese abfliessende Säure vorsehen. Fig. 26 zeigt einen für grössere Gasmengen bestimmten Trockenturm, der diesen Anforderungen entspricht; er kann auch für Chlorcalcium benutzt werden.

Ausser dem Wasserdampf enthält der Wasserstoff häufig noch sehr feine Tröpfchen der Flüssigkeit, aus der er sich entwickelt hat (S. 87). Diese gehen durch Waschflaschen durch, werden aber durch einen Pfropf von Watte sicher zurückgehalten.

Andere Verunreinigungen, die im Wasserstoff in sehr geringer Menge enthalten zu sein pflegen, werden uns hier nicht beschäftigen, da sie für die anzustellenden Versuche meist nicht in Betracht kommen. Nur der Umstand, dass reiner Wasserstoff völlig geruchlos ist, wird durch diese Spuren fremder Stoffe verdeckt; der unreine Wasserstoff riecht etwas, verliert aber diese Eigenschaft bei angemessener Reinigung[1]).

Physikalische Eigenschaften des Wasserstoffs. Die auffallendste Eigenschaft dieses Elements ist seine geringe Dichte; es hat, wie bereits bemerkt wurde, von allen bekannten Stoffen die geringste.

Wenn man einen Kolben von etwa einem Liter Inhalt mit einem Stopfen verschliesst, der einen guten Glashahn trägt, so ergiebt sich, wenn man ihn einmal mit Luft gefüllt, das andere Mal leergepumpt wägt, ein Gewichtsunterschied von etwas mehr als 1 g. Füllt man den leeren Kolben mit Wasserstoff bei Atmosphärendruck, so beträgt die Gewichtszunahme nur etwa 0·1 g, eher etwas weniger. Dies zeigt, dass Wasserstoff mindestens zehnmal so leicht ist als Luft. Der genaue Versuch ergiebt das Verhältnis 1 : 14·4.

Vergleicht man die Gewichte gleicher Volume Sauerstoff und Wasserstoff bei 0^0 und 76 cm Druck, so ergiebt sich das Verhältnis gleich 15·88 : 1 oder 16 : 1·008.

Da 1 ccm Sauerstoff unter normalen Verhältnissen 0·001429 g wiegt, so ergiebt sich das Gewicht von 1 ccm Wasserstoff oder seine absolute Dichte im Normalzustande zu 0·0000900.

Normalgewicht. Dieses Verhältnis gilt zunächst für die beiden Gase im Normalzustande. Wegen der Übereinstimmung des Druck- und Temperaturgesetzes für alle Gase (S. 71 u. 72) bleibt es aber unverändert, wenn man die Dichten des Sauerstoffs und des Wasserstoffs bei irgend beliebigen Drucken und Temperaturen vergleicht, vorausgesetzt, dass beide

[1]) Diese Reinigung kann durch eine Lösung von Kaliumpermanganat bewirkt werden; man bringt diese in eine Waschflasche, durch welche das Gas streicht.

Gase gleiche Drucke und Temperaturen aufweisen. Wenn man also das Gewicht eines Gases bei beliebigen Werten von Druck und Temperatur mit dem eines gleichen Raumes eines Normalgases unter denselben Umständen vergleicht, so erhält man eine konstante Verhältniszahl, die vom Druck und von der Temperatur unabhängig ist, und nur von der Natur des Gases bestimmt wird.

Als ein solches Normalgas dient kein wirklicher Stoff, sondern ein gedachtes Gas, welches 32 mal so leicht ist, als Sauerstoff. Die geschichtliche Entwickelung, welche gerade zu der Wahl dieser Zahl geführt hat, wird später mitgeteilt werden; einstweilen genügt die Feststellung.

Das Verhältnis des Gewichtes eines gegebenen Gases zu dem eines gleichen Volums des Normalgases unter gleichen Umständen nennt man sein Molekulargewicht oder sein Normalgewicht. Da der erste Name von gewissen hypothetischen Vorstellungen über die Konstitution der Gase herrührt, welche für die Thatsachen selbst nicht wesentlich sind, so werden wir den Namen Normalgewicht vorziehen, wenn auch der andere zur Zeit noch der gebräuchlichere ist.

Da das Normalgas 32 mal so leicht sein soll, als der Sauerstoff, so ist seine absolute Dichte im Normalzustande, d. h. bei 76 cm Druck und 0^0 gleich 0·00004466 g und seine Räumlichkeit gleich 22400 ccm. Beide Zahlen sind von grosser Wichtigkeit und vielfältigster Anwendung.

Man findet also das Normalgewicht eines Gases, wenn man sein Gewicht G durch das Gewicht eines gleichen Volums v des Normalgases bei gleichem Druck p und gleicher Temperatur t dividiert. Dies Gewicht g ergiebt sich gemäss der Gleichung S. 75 zu:

$$g = 0{\cdot}00004466 \frac{pv}{76(1 + 0{\cdot}00367\,t)}.$$

Hierbei ist das Volum in ccm und der Druck in cm Quecksilber zu messen. Ist G das Gewicht des Gases, so ist gemäss der Definition das Normalgewicht gleich G/g, oder bei Einführung des Wertes von g, Einführung der absoluten Temperatur $T = 273 + t$ und Zusammenfassung aller Zahlenfaktoren:

$$\text{Normalgewicht} = 6232 \frac{GT}{pv}.$$

Nach der Definition ist das Normalgewicht des Sauerstoffs gleich 32. Aus den oben gegebenen Daten für Wasserstoff folgt das Normalgewicht des Wasserstoffs zu 2·016.

Das Normalgewicht eines Gases lässt sich hiernach auch als das Gewicht der Gasmenge auffassen, welches denselben Raum v bei gleichem Druck p und gleicher Temperatur T einnimmt, wie 1 g des Normalgases. Nun ergiebt sich aus der Gleichung $pv = rT$ oder $\frac{pv}{T} = r$, dass die Konstante r nur von Druck, Volum und Temperatur abhängt, also gleiche Werte bei verschiedenen Gasen annimmt, wenn diese Grössen

gleich sind. Aus der eben gegebenen Definition des Normalgewichtes folgt daher, dass für ein Normalgewicht jedes beliebigen Gases die Konstante r den gleichen Wert haben muss, unabhängig von seiner Natur. Wir nennen die auf das Normalgewicht bezogene Konstante R.

Um sie zu berechnen, wenden wir die Gleichung $\frac{pv}{T} = R$ auf das Normalgas bei 0° und Atmosphärendruck an. Dann ist $v = 22400$ ccm, $p = 1013130$ in absoluten Einheiten (S. 70) und $T = 273$. Daraus folgt $R = 8{\cdot}31 \times 10^7$ in absoluten Einheiten[1]). Die Gleichung

$$pv = RT = 8{\cdot}31 \times 10^7 T$$

gilt also für ein Normalgewicht jedes beliebigen Gases.

* Hierzu ist indessen zu bemerken, dass das allgemeine Gasgesetz ebenso wie seine Teilgesetze (das von Boyle und Gay-Lussac) kein völlig genaues Gesetz ist. Vielmehr weichen alle Gase mehr oder weniger von ihm ab, und zwar um so weniger, je verdünnter sie sind. Es handelt sich hier also um ein „Grenzgesetz" (S. 22), dem sich die wirklichen Stoffe nur annähern, das sie aber nie ganz genau erfüllen.

* Bei gewöhnlichen Druck- und Temperaturverhältnissen sind für die meisten Gase die Abweichungen gering und erreichen kaum ein Hundertstel des Sollwertes. Ein Gas, welches dem Gesetze $pv = RT$ genau folgte, wird ein „ideales Gas" genannt. Das oben erwähnte Normalgas wird als ideales Gas angenommen.

* Da in früheren Zeiten die Gasdichten fast ausschliesslich auf die Dichte der Luft als Einheit bezogen wurden, so ist es nötig, das Verhältnis unseres Normalgewichtes zu diesen Zahlen festzustellen. Nun wiegt ein Liter Luft 1·293 g, ist also 28·9 mal schwerer, als das Normalgas. Um aus einer auf Luft bezogenen Dichte das Normalgewicht zu berechnen, hat man sie nur mit 28·9 zu multiplizieren, im umgekehrten Falle mit 28·9 zu dividieren.

Versuche. Die geringe Dichte des Wasserstoffgases lässt sich auf verschiedene Weise anschaulich machen. Man füllt einen kleinen Ballon aus Kollodium, Goldschlägerhaut oder Kautschuk mit Wasserstoff und lässt ihn frei. Da der Wasserstoff rund 14 mal so leicht ist, als die verdrängte Luft, so erfährt er einen entsprechenden Auftrieb, der rund 1 g für jedes Liter beträgt, und der Ballon steigt daher schnell aufwärts. Man kann dasselbe zeigen, wenn man Seifenblasen mit Wasserstoff aufbläst und steigen lässt.

Diese Eigenschaft wird im Grossen zur Herstellung der Luftschiffe benutzt, die im wesentlichen Säcke aus luftdicht gemachter Seide sind, in welche man Wasserstoff füllt. Die Gesamtlast, welche ein solches

---

[1]) Rechnet man den Druck in Atmosphären, so ist $p = 1$ und $R = 82{\cdot}1$. Rechnet man endlich p in g auf 1 qcm, so ist $p = 1033$ (S. 70) und $R = 8{\cdot}48 \times 10^4$. Am besten ist es, beim absoluten Masse zu bleiben.

Luftschiff (eingeschlossen sein eigenes Gewicht) tragen kann, ergiebt sich nach dem Angegebenen zu rund 1 kg für jedes Kubikmeter. Doch gilt dies nur in der Nähe der Erdoberfläche; je höher man steigt, um so weniger dicht ist die Luft und um so geringer ist der Auftrieb.

Eine andere Form, in der diese Eigenschaft des Wasserstoffs zur Anschauung gebracht werden kann, besteht darin, dass man zwei Glascylinder über Wasser mit dem Gase füllt und einen aufrecht, mit der Mündung nach oben, den anderen umgekehrt befestigt (Fig. 27). Wenn man nach einigen Augenblicken beiden Gläsern eine Flamme nähert, so zeigt sich der umgekehrte Cylinder noch mit Wasserstoff gefüllt, der aufrechte enthält aber nur Luft.

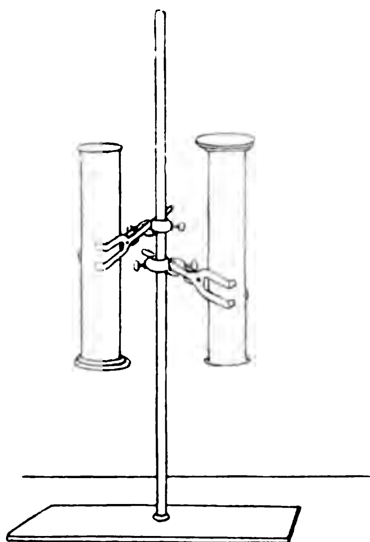


Fig. 27.

Verhalten des Wasserstoffs bei höheren Drucken. Der Wasserstoff nähert sich in seinen Eigenschaften als Gas am meisten von allen bekannten Stoffen dem „idealen" Gaszustande. Bei eingehenderer Untersuchung zeigt sich aber eine Abweichung in solchem Sinne, dass der Wasserstoff bei steigendem Drucke sein Volum weniger vermindert, als er nach dem Boyleschen Gesetze sollte. Diese Abweichung wird um so grösser, je grösser der Druck ist, und folgt einem sehr einfachen Gesetze, das sich folgendermassen aussprechen lässt.

Das Gesamtvolum des Wasserstoffs besteht aus einem Teil, welcher dem Boyleschen Gesetze streng folgt, und einem anderen Teil, welcher vom Drucke unabhängig ist. Nennt man V das Gesamtvolum, v den Teil desselben, der dem Boyleschen Gesetze folgt, für den also bei konstanter Temperatur die Formel $pv = C$ zutrifft, wo C eine Konstante ist, und nennt man b den anderen Teil, der vom Drucke unabhängig ist, so ist $V = v + b$, und ersetzt man v in der Gleichung $pv = C$ durch seinen Wert $V - b$, so folgt $p(V - b) = C$ als Ausdruck für das Verhalten des Wasserstoffs bei allen, insbesondere hohen Drucken.

Man kann sich ein anschauliches Bild von dem Inhalte dieser Formel machen, wenn man sich vorstellt, das Wasserstoffgas bestände aus kleinen Teilchen von grösserer Dichte, die zwischen sich einen leeren Raum haben. Der letztere würde dem Boyleschen Gesetze folgen, der erstere würde den nicht zusammendrückbaren Teil des Wasserstoffs darstellen.

Im Wasserstoff von 0° und einer Atmosphäre Druck beträgt der Wert von b 0·00062 des Gesamtraumes.

Die Formel $p(V - b) = C$ zeigt, dass, je höher der Druck steigt, um so geringer die Volumverminderung ist, und dass bei sehr grossen Drucken V nur wenig grösser als b sein kann. Alsdann verhält sich der Wasserstoff fast wie eine Flüssigkeit, denn einer solchen kommt gleichfalls die Eigenschaft zu, dass sie bei grosser Vermehrung des Druckes ihr Volum nur wenig verkleinert.

* Die Abweichungen von dem Gesetz $pv = RT$ treten bei anderen Gasen meist so auf, dass diese sich zuerst stärker zusammendrücken lassen, als dem Boyleschen Gesetz entspricht. Bei sehr hohen Drucken verhalten sie sich aber alle dem Wasserstoff ähnlich.

Flüssiger Wasserstoff. Durch die Anwendung sehr wirksamer Abkühlvorrichtungen, deren Prinzip S. 81 angedeutet worden ist, ist es in neuester Zeit gelungen, den Wasserstoff im flüssigen Zustande zu beobachten. Er stellt eine farblose Flüssigkeit dar, deren Dichte beim Siedepunkt nur 0·07 ist, die aber trotzdem eine ganz gut sichtbare Oberfläche bildet und durchaus das Verhalten eines flüssigen Stoffes zeigt. Der Wasserstoff siedet unter Atmosphärendruck bei — 252°, also nur 21° oberhalb des absoluten Nullpunktes; durch Siedenlassen unter der Luftpumpe kann man diese Temperatur nur wenig erniedrigen. Bei dieser Temperatur verwandeln sich alle Flüssigkeiten und Gase (auch Sauerstoff und Luft) in feste Körper, deren Dampfdruck ausserordentlich klein ist. Bringt man z. B. in ein Gefäss mit flüssigem Wasserstoff das geschlossene Ende eines mit Luft gefüllten, umgebogenen Rohres, wie Fig. 28, so wird der obere Teil sofort luftleer und zeigt ein Vakuum, wie es mit den allerbesten Pumpen kaum zu erreichen ist.

Diffusion. Setzt man zwei Cylinder mit eben abgeschliffenen breiten Rändern unter Anwendung von etwas Fett luftdicht aneinander, Fig. 29, nachdem man den oberen mit Wasserstoff gefüllt hat, so sollte man erwarten, dass der leichtere Wasserstoff oben bleiben und die schwerere Luft unten lassen würde. Trennt man indessen am anderen Tage die beiden Cylinder vorsichtig voneinander, indem man sie alsbald mit bereit gehaltenen Glasplatten verschliesst, so findet man in beiden Wasserstoff. Denn beim Annähern einer Flamme entzündet sich der Gasinhalt in beiden, und die blasse Flamme des Wasserstoffs fährt mit pfeifendem Geräusch durch jedes der Gläser[1]).

Man nennt diese gegenseitige Verbreitung der Gase ineinander Diffusion. Sie ist eine ganz allgemeine Erscheinung; alle Gase diffundieren ineinander, und zwar so lange, bis jedes Gas in dem ganzen Raume gleichförmig verteilt ist.

---

[1]) Dass die Verbrennung des Wasserstoffs hier andere Erscheinungen zeigt, als gewöhnlich, rührt von der Vermischung mit Luft her und wird bald eingehende Erklärung finden.

Daltons Gesetz der Teildrucke. Es verhalten sich also verschiedene Gase, welche in demselben Raume anwesend sind, so, als wäre jedes allein vorhanden, denn jedes folgt für sich dem Gesetz, dass ein Gas in einem gegebenen Raume erst dann in Ruhe ist, wenn es diesen Raum gleichförmig erfüllt. Für das Gleichgewicht der Gase kommt somit nicht der Gesamtdruck in Frage, sondern für jedes einzelne Gas sein Teildruck, d. h. der Druck, welchen es ausüben würde, wenn es in dem Raume allein anwesend wäre.

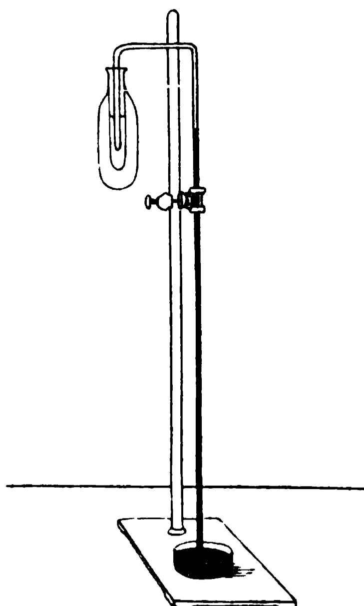


Fig. 28.

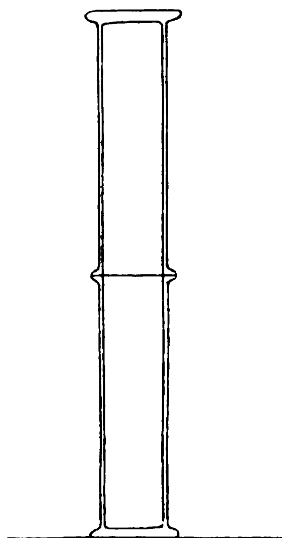


Fig. 29.

Dies ist eine sehr wichtige Thatsache, da auch noch viele andere Erscheinungen bei Gasen durch ihren Teildruck bestimmt werden. Namentlich ist er die entscheidende Grösse für das Gleichgewicht bei chemischen Vorgängen zwischen Gasen, die später betrachtet werden sollen.

Um diese Verhältnisse rechnerisch auszudrücken, hat man nur in Betracht zu ziehen, dass der Gesamtdruck in einem Gasgemische die Summe der Teildrucke ist, und dass jedes vorhandene Gas in dem Raume gleichförmig verteilt ist, also das Gesamtvolum auch gleich dem Volum eines jeden Gases ist. Ist also P der Gesamtdruck und V das Gesamtvolum, während die den einzelnen Gasen zukommenden Werte mit p_1, p_2, p_3 . . . und v_1, v_2, v_3 . . . bezeichnet werden, so gelten die Gleichungen $p_1 + p_2 + p_3 + \cdots = P$ und $v_1 = v_2 = v_3 = \cdots = V$.

Das eben ausgesprochene Gesetz der Teildrucke ist von **Dalton** aufgestellt worden und wird nach ihm benannt. Es ist ein besonderer Fall eines allgemeineren Gesetzes, demzufolge in einem beliebigen Gasgemisch (dessen Bestandteile nicht chemisch aufeinander einwirken) sich jedes einzelne Gas bezüglich aller seiner Eigenschaften so verhält, als wäre es in dem Gesamtraume mit seinem Teildrucke allein vorhanden. Es wird sich später wiederholt Gelegenheit finden, einzelne Fälle dieses allgemeinen Gesetzes kennen zu lernen.

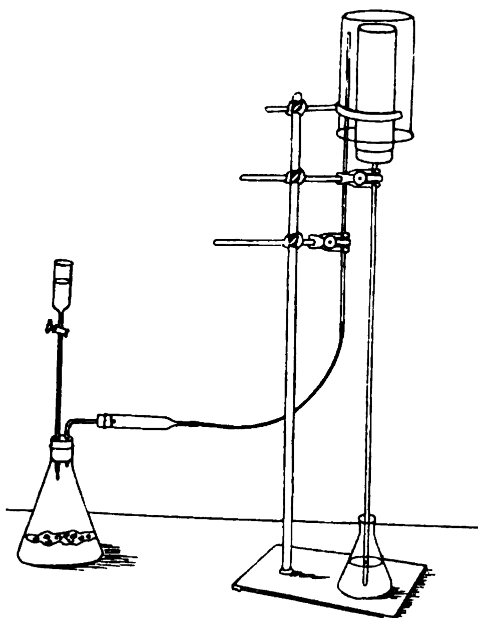


Fig. 30.

Ausflussgeschwindigkeit. Man verschliesst eine Zelle aus porösem Thon, wie sie in galvanischen Ketten angewendet wird, mit einem Stopfen, durch welchen eine 1 m lange Glasröhre geht, Figur 30. Diese Röhre taucht in ein Gefäss mit (gefärbtem) Wasser, und über die Thonzelle ist ein umgekehrtes Becherglas gestülpt. Wird nun unter das Becherglas ein schneller Wasserstoffstrom geleitet, so sieht man aus der unteren Öffnung des Rohres eine Reihe von Gasblasen austreten, zum Zeichen, dass sich der Druck im Innern der Zelle plötzlich vermehrt hat. Nach kurzer Zeit hört dies auf, und es stellt sich ein Gleichgewicht her.

Wird nun das Becherglas entfernt, so steigt ebenso plötzlich das Wasser in der Röhre nach oben, zum Zeichen einer Druckverminderung in der Zelle. Das Wasser erreicht eine gewisse Höhe und sinkt dann wieder nach unten, da die poröse Zelle dauernd keinen Druckunterschied aufrecht erhalten kann.

Diese Erscheinungen rühren daher, dass der Wasserstoff viel schneller durch kleine Öffnungen, wie die Poren der Thonzelle, durchgeht, als die anderen Gase, z. B. die Luft. Wenn also die Zelle mit Wasserstoff umgeben wird, wie im ersten Teile des Versuches, so dringt dieser schnell in das Innere, da dort sein Teildruck Null ist. Gleichzeitig dringt aus demselben Grunde die Luft aus der Zelle in den aussen befindlichen Wasserstoff. Die erste Bewegung erfolgt aber viel schneller, und daher

entsteht im Inneren der Zelle ein Überdruck, welcher die Luft in Blasen durch das Rohr austreibt. Gleichgewicht tritt ein, wenn die Gase auf beiden Seiten der Zellwand gleiche Zusammensetzung haben.

Wird nun der Wasserstoff aussen fortgenommen, so wiederholen sich die gleichen Vorgänge in entgegengesetzter Richtung, der Wasserstoff dringt wegen des Unterschiedes der Teildrucke nach aussen, und zwar schneller, als die Luft nach innen dringen kann; daher die Druckverminderung.

* Ähnliche Unterschiede der Geschwindigkeit, wie sie hier beim Ausfluss durch die Poren des Thons auftreten, machen sich bei der Diffusion

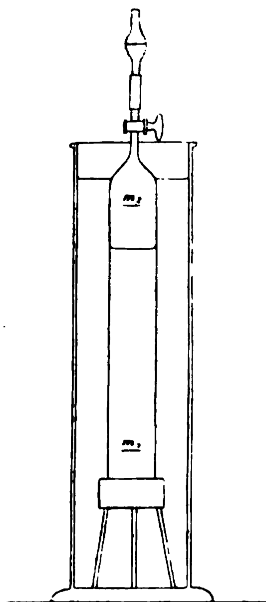


Fig. 31.

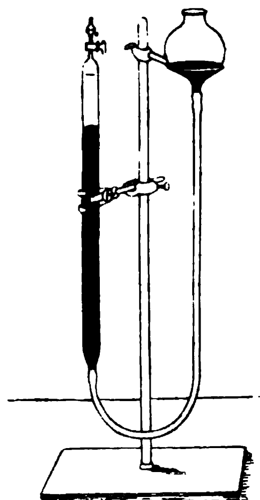


Fig. 32.

zweier Gase ineinander ohne Scheidewand geltend. Beide Arten der Bewegung sind zwar ähnlich, es handelt sich aber nicht um ganz dieselbe Erscheinung. Es soll nur allgemein bemerkt werden, dass Wasserstoff schneller diffundiert, als alle anderen Gase, und dass die Geschwindigkeit der Diffusion allgemein um so geringer wird, je grösser die Dichte des Gases ist.

* **Das Ausflussgesetz von Graham und Bunsen.** In der eben betrachteten Form ist der Versuch über die Verschiedenheiten der Ausflussgeschwindigkeit der Gase zu messenden Bestimmungen nicht geeignet, wohl aber in der folgenden Gestalt.

Der Apparat, Fig. 31, ist eine Gasmessröhre, die in eine Sperrflüssigkeit taucht und zwei Marken m_1 und m_2 trägt. Am oberen Ende befindet sich ein Hahn, der aber nicht frei in die Luft mündet, sondern oben durch eine dünne Platinplatte abgeschlossen ist, welche ein sehr feines Loch enthält. Wird die Röhre bis etwas unterhalb der Marke m_1 mit Gas gefüllt und der Hahn geöffnet, so wird das Gas durch die feine Öffnung ausgetrieben, und man kann die Zeit beobachten, welche verfliesst, bis die Sperrflüssigkeit von der unteren Marke zur oberen gelangt.

Dient als Sperrflüssigkeit Quecksilber, so kann man bei der in Fig. 31 gezeichneten Einrichtung die untere Marke nicht sehen. Dann benutzt man ein U-Rohr, wie Fig. 32 andeutet.

Stellt man den Versuch mit verschiedenen Gasen unter sonst gleichen Bedingungen an, so ergiebt sich, dass die Zeiten des Ausflusses gleicher Volume durch die gleiche Öffnung sich wie die Quadratwurzeln aus den Dichten verhalten. Es sind mit anderen Worten die Ausflussgeschwindigkeiten den Quadratwurzeln aus den Dichten umgekehrt proportional.

Man kann sich dieses Gesetzes und der beschriebenen Apparate daher bedienen, um die Verhältnisse der Dichten verschiedener Gase zu messen. In den Leuchtgasfabriken findet dies Verfahren Anwendung, da man aus der Dichte Schlüsse auf den Wert des Gases ziehen kann.

Das eben ausgesprochene, von Graham und Bunsen entdeckte Gesetz lässt sich als eine mechanische Folgerung aus den Versuchsbedingungen ableiten. Die Sperrflüssigkeit leistet bei jedem Versuche die gleiche Arbeit, indem sie vermöge des vorhandenen Überdruckes den Raum zwischen den beiden Marken ausfüllt. Diese Arbeit wird in Bewegungsenergie des Gases verwandelt. Die letztere wird durch die Formel $\frac{1}{2} mc^2$ dargestellt, wo c die Geschwindigkeit und m die Masse ist (S. 24). Vergleichen wir zwei Gase, die wir mit 1 und 2 unterscheiden, so muss $\frac{1}{2} m_1 c_1^2 = \frac{1}{2} m_2 c_2^2$ sein. Die Dichten d verhalten sich wie die Massen der bei den Versuchen angewendeten gleichen Volume; es ist also auch $d_1 c_1^2 = d_2 c_2^2$ oder:

$$c_1 : c_2 = \sqrt{d_2} : \sqrt{d_1}.$$

* **Das Spektrum des Wasserstoffs.** Wenn man durch eine Glasröhre, die Wasserstoff unter dem Drucke einiger Millimeter Quecksilber enthält, elektrische Entladungen gehen lässt, so wird der Wasserstoff glühend und sendet Licht aus.

Man stellt den Versuch gewöhnlich in Röhren von der Gestalt Fig. 33 an. In den weiteren Teilen befinden sich eingeschmolzene Platindrähte, welche die Zuleitung des elektrischen Stromes vermitteln. Im engeren Teil zwischen beiden, wo der Strom auf einen kleinen Querschnitt zusammengedrängt ist, leuchtet der Wasserstoff am stärksten.

Dem unbewaffneten Auge erscheint das Licht des elektrisch glühenden Wasserstoffs rosenrot. Betrachtet man aber die Lichtlinie durch ein Prisma

mit parallel der Lichtlinie gehaltener brechender Kante, so sieht man statt der einen Linie drei getrennte Linien, eine rote, eine grüne und eine violette. Die letztere ist am schwersten sichtbar.

Diese Erscheinung rührt daher, dass durch ein Prisma die verschiedenen Lichtarten verschieden stark abgelenkt werden. Das Auftreten der drei getrennten Bilder beweist daher, dass das Licht des Wasserstoffs aus drei verschiedenen Strahlenarten besteht, aus roten, grünen und violetten. Dies Licht verhält sich anders als das, welches von den gewöhnlichen Flammen und glühenden Körpern kommt, denn betrachtet man dieses durch ein Prisma, so findet man eine Lichtlinie zu einem breiten Bande, dem Spektrum auseinandergezogen, in welchem alle möglichen Lichtarten, von rot bis violett, nebeneinander vertreten sind.


Fig. 33.

Das Auftreten dieser drei Linien ist eine Eigenschaft des Wasserstoffs, die keinem anderen Stoffe zukommt. Auch erscheinen die gleichen Linien, wenn man den Wasserstoff auf irgend eine andere Weise zum Glühen bringt, und ihr Auftreten wird auch durch die Gegenwart anderer Stoffe nicht verhindert, wenn diese nicht den Wasserstoff vollständig in andere Verbindungen verwandeln. Da dies bei den vorhandenen hohen Temperaturen kaum geschieht, so sind diese Linien, das „Spektrum des Wasserstoffs“, ein ausgezeichnetes Kennzeichen für dessen Anwesenheit in einer glühenden Gasmasse.

Auf solche Weise kann man nicht nur den irdischen Wasserstoff erkennen, sondern man findet dieselben Linien in den sogenannten Protuberanzen der Sonne, d. h. fackelartigen Gebilden, die sich über den Sonnenrand erheben und die man namentlich bei Sonnenfinsternissen beobachten kann. Dadurch ist bewiesen, dass auch auf der Oberfläche der Sonne Wasserstoff in grossen Mengen, und zwar im freien Zustande vorkommt.

Ebenso sind im Spektrum vieler Sterne die Wasserstofflinien erkennbar, so dass dieses Element vermöge der ihm eigentümlichen Lichterscheinung als ein durch den ganzen Weltenraum verbreiteter Stoff erwiesen worden ist.

Das gewöhnliche Licht der Sonne und das vieler Sterne enthält an genau denselben Stellen des Spektrums, an welchen die Linien des Wasserstoffs leuchtend auftreten, schwarze Linien. Beide Arten von Linien stehen miteinander im engsten Zusammenhange. Auf das Verhältnis zwischen ihnen wird an späterer Stelle näher eingegangen werden; hier soll nur erwähnt werden, dass diese schwarzen Linien die Anwesenheit des Wasserstoffs mit derselben Sicherheit beweisen, wie die hellen. Es ist in der That dieselbe Erscheinung, die nur unter verschiedenen Bedingungen auftritt.

Wasserstoff verbrennt zu Wasser. Als Kennzeichen des Wasserstoffs ist seine Brennbarkeit an der Luft benutzt worden. Die Frage,

was hierbei aus dem verbrennenden Wasserstoff wird, lässt sich schon auf Grund unserer bisherigen Kenntnisse beantworten. Wir haben gesehen, dass Eisen und Natrium durch Einwirkung von Wasser in Sauerstoffverbindungen übergehen, wobei Wasserstoff sich bildet. Danach ist Wasser eine Verbindung von Sauerstoff mit Wasserstoff, und da die Verbrennung in einer Verbindung mit Sauerstoff besteht, so ist als Produkt der Verbrennung des Wasserstoffs Wasser zu erwarten. In der That kann man sich auch durch den unmittelbaren Versuch überzeugen, dass Wasser das Verbrennungsprodukt des Wasserstoffs ist.

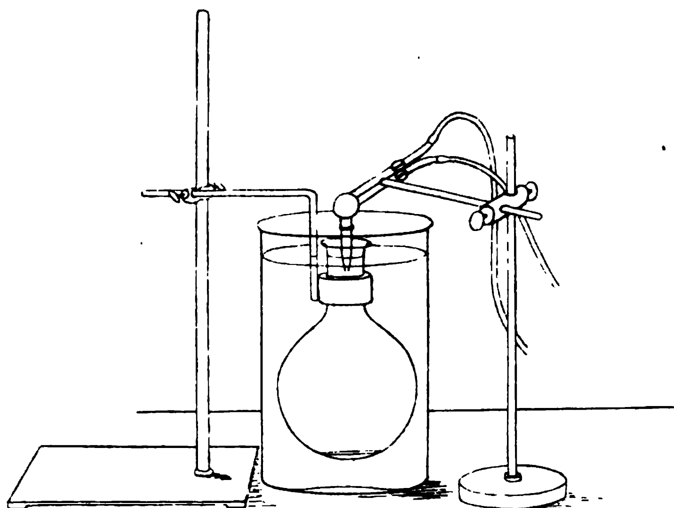


Fig. 34.

Hält man über die Flamme des brennenden Wasserstoffs ein grosses, trockenes Becherglas, so beschlägt es schnell mit einem Tau, der genau so aussieht, wie der Wasserbeschlag auf einer kalten Fensterscheibe und sich auch so verhält. Will man das gebildete Wasser in grösseren Mengen ansammeln, so gehören besondere Vorrichtungen dazu.

In Fig. 34 ist ein Brenner dargestellt (vgl. S. 106), in welchem Wasserstoff durch Zuführung von reinem Sauerstoff verbrannt werden kann. Weil hierbei grosse Wärmemengen entstehen, ist der Brenner in einen weiten gläsernen Kolben eingesetzt, der durch Umgebung mit Wasser gekühlt werden kann. Wird dieser Apparat in Betrieb gesetzt, so sammeln sich bald einige ccm einer farblosen Flüssigkeit an, welche in allen ihren Eigenschaften sich als reines Wasser erweist.

Verbrennung des Wasserstoffs mittels Sauerstoffverbindungen. Zur Bildung des Wassers braucht der Sauerstoff nicht notwendig als solcher dem Wasserstoff dargeboten zu werden; man kann

auch Sauerstoffverbindungen oder Oxyde dazu benutzen. Wird Wasserstoff über Quecksilberoxyd geleitet, das sich in einer Kugelröhre befindet (Fig. 35), so erfolgt bei gewöhnlicher Temperatur allerdings keine sichtbare Einwirkung; sowie aber das Quecksilberoxyd etwas erhitzt wird, sieht man metallisches Quecksilber erscheinen und in den kälteren Teilen des Rohres setzt sich Wasser, erst als Tau, später in Tröpfchen ab.

Man beobachtet ganz ähnliche Erscheinungen, wenn man statt des Quecksilberoxyds die Oxyde anderer Metalle benutzt. Aus Bleioxyd, das unter dem Namen Bleiglätte in grossen Mengen durch Erhitzen von metallischem Blei an der Luft gewonnen wird, wobei es sich mit dem Sauerstoff derselben verbindet, erhält man durch Erhitzen im Wasserstoffstrome metallisches Blei und Wasser. Aus dem durch Glühen von Kupfer an der Luft entstehenden Kupferoxyd entsteht im Wasserstoff rotes metallisches Kupfer und Wasser. Man kann sich daher des Wasserstoffs bedienen, um die Metalle aus den Oxyden zu gewinnen. Im Grossen findet dies Verfahren keine Anwendung, weil man wohlfeilere Mittel für den gleichen Zweck hat; bei wissenschaftlichen Arbeiten aber macht man nicht selten von solchen Vorgängen Gebrauch.

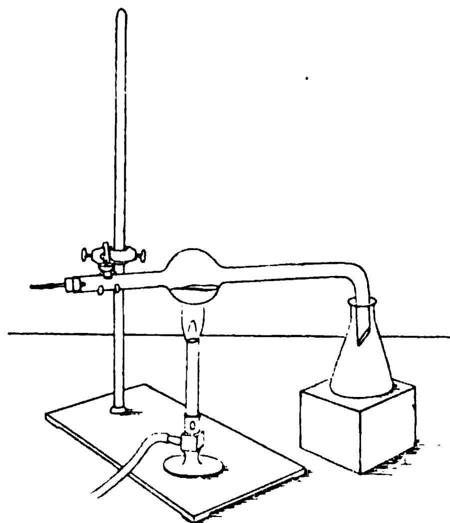


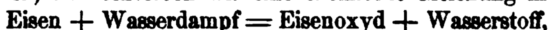
Fig. 35.

Entgegengesetzte Vorgänge. Die eben beschriebenen Vorgänge erfolgen nach einem ähnlichen Schema, wie die Verdrängung des Wasserstoffs aus dem Wasser durch Eisen, nur dass sie umgekehrt eine Verdrängung des Metalls aus seinem Oxyd durch Wasserstoff darstellen (S. 85).

Es ist deshalb interessant zu fragen, ob nicht auch Wasserstoff das Eisen aus dem Eisenoxyd verdrängen kann. Wenn der vorige Versuch mit der Abänderung wiederholt wird, dass man Eisenoxyd an Stelle von Quecksilberoxyd nimmt, so beobachtet man in der That ganz ähnliche Erscheinungen. Es tritt wieder Wasser auf und das Eisenoxyd geht in Eisen über. Dieses sieht allerdings nicht wie gewöhnliches Eisen aus, sondern hat die Gestalt eines schwarzen Pulvers; doch liegt das nur daran, dass der Schmelzpunkt des Eisens viel höher liegt, als die Temperatur, die wir in unserer Kugel erreichen können; die Teilchen des Eisens können sich daher nicht zu einer zusammenhängenden Masse vereinigen. Wird aber der Inhalt der Kugel nach dem

Erkalten herausgenommen und mit einem glatten, harten Gegenstande gerieben, so wird alsbald der metallische Glanz und die graue Farbe des Eisens sichtbar.

Die Wechselwirkung zwischen Eisen und Wasserdampf lässt sich also umkehren, und schreiben wir eine chemische Gleichung in der Gestalt



Eisen + Wasserdampf = Eisenoxyd + Wasserstoff,

so kann diese nach *beiden* Richtungen gelesen werden, indem sich sowohl die linksstehenden Stoffe in die rechtsstehenden verwandeln können, wie auch umgekehrt. Ja, genauere Untersuchungen haben gezeigt, dass diese beiden entgegengesetzten Vorgänge bei gleicher Temperatur stattfinden können.

Die chemischen „Kräfte“. Ein solches Verhalten steht im Widerspruch mit den Vorstellungen über „Verdrängung“, welche S. 87 angedeutet worden sind.

Im Sinne dieser Theorie müsste nach dem S. 85 geschilderten Versuch die Kraft zwischen Eisen und Sauerstoff grösser sein als die zwischen Wasserstoff und Sauerstoff, weil Eisen das Wasser zersetzt. Nach dem Versuche von S. 102 ist aber umgekehrt die Kraft zwischen Wasserstoff und Sauerstoff grösser als die zwischen Eisen und Sauerstoff, weil Wasserstoff das Eisenoxyd zersetzt.

Da unmöglich beide Sätze gleichzeitig richtig sein können, so folgt, dass die Theorie falsch sein muss, die zu diesen Sätzen führt.

Die Massenwirkung. In der That hat die Untersuchung dieses Falles und ähnlicher Fälle ergeben, dass für den Erfolg eines chemischen Vorganges nicht nur die Natur der beteiligten Stoffe und etwa die Temperatur allein ausschlaggebend ist, sondern auch noch das *Verhältnis der vorhandenen Stoffe zu dem gegebenen Raume* oder die *Konzentration* der Stoffe. In dem vorliegenden Falle wirkt der Wasserdampf so lange auf das Eisen, bis eine gewisse Menge von ihm in Wasserstoff übergegangen ist und ein bestimmtes Verhältnis zwischen dem Wasserstoff und dem Wasserdampf eingetreten ist. Umgekehrt wird Eisenoxyd durch Wasserstoff so lange zersetzt, bis sich zwischen dem übriggebliebenen Wasserstoff und dem neugebildeten Wasserdampf ein bestimmtes Verhältnis hergestellt hat, *welches gleich ist dem auf dem umgekehrten Wege entstandenen.*

Ein diesem Verhältnis entsprechendes Gemenge von Wasserstoff und Wasserdampf wirkt dann weder auf Eisen noch auf Eisenoxyd ein. Im übrigen ist das Verhältnis noch von der Temperatur abhängig.

Die beiden scheinbar entgegengesetzten Versuche von S. 85 und 102 verlaufen also folgendermassen. Wird Eisen in Wasserdampf erhitzt, so wird ein Teil des letzteren zersetzt und eine entsprechende Menge Eisenoxyd gebildet. Das Gasgemenge verliert bei der Abkühlung in der pneumatischen Wanne seinen Gehalt an Wasser, indem sich dieses flüssig abscheidet, und es wird nur der Wasserstoff aufgesammelt. Dies ist der Versuch von S. 85.

Wird andererseits Wasserstoff über Eisenoxyd geleitet, so verbindet sich ein Teil mit dessen Sauerstoff zu Wasser; ein anderer Teil des Wasserstoffs bleibt unverändert. Beim Durchleiten des Gemenges durch den kälteren Teil der Kugelröhre scheidet sich das Wasser flüssig ab und wird sichtbar; der übrige Wasserstoff entweicht unbemerkt. Auf solche Weise kommt die Vorstellung zu stande, als fänden in beiden Fällen völlig entgegengesetzte Reaktionen statt.

Chemisches Gleichgewicht. Man nennt einen Zustand, bei welchem zwei entgegengesetzte Vorgänge sich gegenseitig begrenzen, ein chemisches Gleichgewicht. Während man früher der Meinung war, dass ein solches nur in Ausnahmefällen auftritt, hat man gegenwärtig Grund zu der Annahme, dass alle chemischen Vorgänge zu einem Gleichgewichte führen. Nur sind die dem Gleichgewicht entsprechenden Konzentrationen einiger der beteiligten Stoffe bei sehr vielen chemischen Gleichgewichten so klein, dass sie sich den gebräuchlichen Mitteln des Nachweises entziehen. Alsdann wird der Eindruck hervorgerufen, als fände der Vorgang nur in einem Sinne statt.

In dem Satze, dass das chemische Gleichgewicht bei gegebener Temperatur durch die Konzentration der beteiligten Stoffe bestimmt ist, steckt eine lange, geschichtliche Entwickelung. Denn wenn auch die Thatsache, dass die Mengenverhältnisse der beteiligten Stoffe einen wichtigen Einfluss auf das chemische Gleichgewicht ausüben, bereits seit mehr als hundert Jahren bekannt war, so hat es doch sehr lange gedauert, bis man die richtige Form für das hier vorhandene Gesetz gefunden hat. Aus dem üblichen Namen Massenwirkung könnte man schliessen, dass die Masse oder Menge der beteiligten Stoffe entscheidend wäre; dies ist jedoch nicht der Fall.

Wir denken uns zwischen den eben betrachteten Stoffen Eisen, Eisenoxyd, Wasserstoff und Wasserdampf unter bestimmten Umständen das Gleichgewicht hergestellt. Schieben wir nun in das Gefäss, in welchem sich die genannten Stoffe befinden, eine Scheidewand ein, so dass ein Teil der gemischten Gase von der Berührung mit den festen Stoffen abgeschlossen wird, so kann dadurch keine Veränderung des Gleichgewichts entstehen. Denn die Gasmengen befanden sich untereinander und mit den festen Stoffen im Gleichgewicht, und das Gleichgewicht in einem gleichteilig erfüllten Raume findet an jeder Stelle statt, kann also nicht von der Grösse des so erfüllten Raumes abhängen. Durch die gedachte Abtrennung wird aber die absolute Menge der Gase, die mit den festen Stoffen im Gleichgewicht sind, geändert; die absoluten Mengen können also nicht massgebend für das Gleichgewicht sein.

Durch die Abtrennung sind nun die vorhandenen Gase in gleichem Verhältnis abgetrennt worden, da sie in dem ganzen Raume gleichförmig verteilt waren; andernfalls hätte ja kein Gleichgewicht stattgefunden. Es ist also für das Gleichgewicht die relative Menge oder das Mengenverhältnis der Gase massgebend.

Den einfachsten und angemessensten Ausdruck für das Mengenverhältnis erlangt man, wenn man es nicht durch die zufälligen absoluten Mengen, sondern durch die in der Raumeinheit vorhandenen Mengen oder die Konzentrationen der vorhandenen Gase oder Dämpfe darstellt. Dies ist der Ausdruck, den wir von vornherein gewählt haben; man sieht an diesem Beispiele wieder, von welcher Wichtigkeit die angemessene Wahl der Grössen ist, durch welche wir die Naturgesetze ausdrücken. In der That hat sich die Entwickelung der Lehre vom chemischen Gleichgewicht davon abhängig gezeigt, dass man nach verschiedenen missglückten Versuchen, den passenden Ausdruck zu finden, als massgebende Grösse die Konzentration (früher wirksame Menge genannt) eingeführt hat.

Einfluss fester Stoffe auf das chemische Gleichgewicht. Ferner aber enthält der Satz das besondere Gesetz, dass feste Stoffe durch ihre Menge keinen Einfluss auf das chemische Gleichgewicht haben. Denn die Konzentration der festen Stoffe, d. h. das Verhältnis von Menge und Raum, ist kaum veränderlich; sowohl der Druck wie auch die Temperatur ändern diesen Raum nur in so geringem Masse, dass es für die vorliegenden Verhältnisse gar nicht in Betracht kommt.

Demgemäss ist es für das Gleichgewicht zwischen Eisen, Wasserdampf, Wasserstoff und Eisenoxyd auch ganz gleichgültig, wie viel von den beiden festen Stoffen Eisen und Eisenoxyd anwesend ist und in welchem Verhältnisse sie vorhanden sind.

Dies Gesetz hat für den ersten Augenblick etwas Befremdliches und ist in der That auch früher gelegentlich angezweifelt worden. Indessen kann man sich von der Notwendigkeit eines solchen Gesetzes durch ganz dieselbe Betrachtung überzeugen, welche wir eben für den gasförmigen Anteil angestellt haben: hat sich einmal das Gleichgewicht hergestellt, so kann es nicht geändert werden, wenn irgend ein Teil des im Gleichgewicht befindlichen Gebildes räumlich von dem anderen abgetrennt wird.

Übrigens sind einfachere Fälle desselben Gesetzes uns schon früher entgegengetreten. Das Gleichgewicht zwischen Wasser und Eis, allgemein zwischen einem festen Stoffe und seiner Schmelze bei der Schmelztemperatur ist gleichfalls unabhängig von der Menge, in welcher beide Formen nebeneinander befindlich sind. Dasselbe gilt für das Gleichgewicht zwischen einer Flüssigkeit und ihrem Dampfe, und ebenso ist es in dem etwas verwickelteren Falle des Gleichgewichts zwischen einer Lösung und dem festen Stoffe, mit dem die Lösung gesättigt ist.

Man kann für alle diese Einzelgesetze den allgemeinen Ausdruck aufstellen, dass für das Gleichgewicht zwischen verschiedenen Teilen desselben Gebildes die absoluten Mengen dieser Teile nicht in Betracht kommen, sondern nur die Konzentrationen innerhalb jedes einzelnen Teils.

Die Sauerstoff-Wasserstoff-Flamme. Die grosse Wärmemenge, welche bei der Verbrennung des Wasserstoffs frei wird, bewirkt, dass die Temperatur der Wasserstoffflamme hohe Grade erreicht. Beim Brennen in der Luft wird die Temperatur nicht so hoch, da sich die Wärme auf die Beimengungen der Luft verteilt (S. 66). Verbrennt man den Wasserstoff mit reinem Sauerstoff, so gelangt man zu weit höheren Temperaturen.

Die Verbrennung geschieht zweckmässig im Daniellschen Hahn (Fig. 36). Dieser besteht aus zwei ineinander gesteckten Röhren, deren Mündungen hintereinander liegen. Passende Ansätze mit Hähnen ermöglichen in den ringförmigen Zwischenraum Wasserstoff, und in die innere Röhre Sauerstoff zu leiten. Lässt man zuerst nur Wasserstoff zuströmen, so brennt er auf Kosten der umgebenden Luft mit der ge-

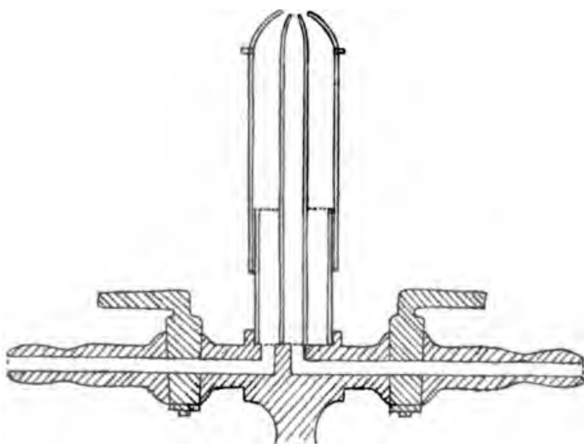


Fig. 36.

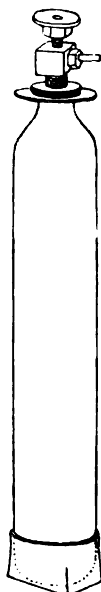


Fig. 37.

wohnten blassblauen Flamme. Ein hineingehaltener Platindraht gerät in Weissglut, zum Zeichen, dass auch diese Flamme ziemlich heiss ist, aber er schmilzt nicht. Wird jetzt der Sauerstoffhahn geöffnet, so wird die Flamme kleiner und heller und lässt gleichzeitig ein zischendes Geräusch hören. Bringt man jetzt den Platindraht hinein, so schmilzt er augenblicklich unter Funkensprühen zusammen. Eine Uhrfeder wird weissglühend und verbrennt unter glänzendem Funkenspiel. Quarz, Feldspat und ähnliche feuerbeständige Mineralien schmelzen zu glasähnlichen Massen zusammen.

Die Temperatur dieser Flamme, die man auf 2000° schätzen kann, ist so hoch, dass nur wenig feste Stoffe sie ohne Schmelzung aushalten können. Zu diesen gehört der gebrannte Kalk. Halten wir ein Stückchen

davon in die Flamme, so wird es weissglühend und strahlt ein blendend helles Licht aus. Erst nach längerem Erhitzen zeigt die von der Flamme getroffene Stelle des Kalks Spuren oberflächlicher Schmelzung (Sinterung).

Man bedient sich daher der Sauerstoff-Wasserstoffflamme sowohl zum Schmelzen schwer schmelzbarer Stoffe, wie auch zur Erzeugung hellen Lichts. Nach erster Richtung wird sie insbesondere zum Schmelzen von Platin angewendet; das Kalklicht dient vorwiegend für Projektionszwecke mit der Laterna magica. Für letzteren Zweck lassen sich bequem die in stählernem Cylinder auf hundert Atmosphären zusammengepressten Gase verwenden, welche seit einiger Zeit in dieser Gestalt in den Handel gebracht werden (Fig. 37).

Knallgas. Der Daniellsche Hahn ist so eingerichtet, dass die beiden Gase erst unmittelbar vor der Verbrennung sich mischen können. Versucht man Sauerstoff und Wasserstoff vorher zu mischen, um sie aus einer einfachen Röhre brennen lassen zu können, so zeigt es sich, dass die Gesamtmenge der gemischten Gase augenblicklich vollständig in Brand gerät und unter starkem Knall und gewöhnlich unter Zerschmetterung des Gefässes sich verbindet. Diese Explosion ist sehr heftig und wird bei etwas grösseren Mengen gefährlich. Man muss daher vermeiden, Gemenge von Wasserstoff und Sauerstoff ohne geeignete Vorsichtsmassregeln zu entzünden. Solche Gemenge, die man Knallgas nennt, bilden sich regelmässig, wenn man einen frisch beschickten Wasserstoffapparat, der zum Teil mit Luft gefüllt ist, in Thätigkeit setzt. Sammelt man die ersten entwickelten Gasmengen in kleinen Gläschen auf, und bringt deren Inhalt mit einer Flamme in Berührung, so verhalten sich die ersten Proben wie Luft und zeigen keine besonderen Erscheinungen. Sehr bald erhält man ein Gas, welches sich mit pfeifendem Geräusch entzündet, wobei die Flamme in das Glas hineinschlägt. Diese Erscheinungen werden erst stärker und dann wieder schwächer, und schliesslich, wenn fast alle Luft aus dem Apparat vertrieben ist, brennt das Gas ruhig ab, wie es der reine Wasserstoff thut.

Man darf wegen der Gefahr einer Knallgasexplosion nie versäumen, das Wasserstoffgas, welches man einem Entwickler oder Gashalter nach längerer Ruhe entnimmt, in der angegebenen Weise darauf zu prüfen, ob es nicht explodiert. Im bejahenden Falle muss man das Gas aus dem Entwickler einige Zeit ausströmen lassen, bis die Entzündungsprobe im kleinen Gläschen seine Reinheit anzeigt. Der Inhalt eines Gashalters ist unbedingt zu verwerfen, wenn er explosive Eigenschaften angenommen hat.

Sehr deutlich macht sich die charakteristische Eigenschaft des Knallgases geltend, wenn man solches aus zwei Raumteilen Wasserstoff und einem Raumteil Sauerstoff herstellt und in Seifenwasser treten lässt, so dass sich ein mit Knallgas gefüllter Blasenschaum bildet. Wird dieser

Schaum (nach Entfernung des übrigen Knallgasvorrates!) entzündet, so verbrennt er mit einem Knall wie ein Büchsenschuss.

Weiteres über die Verbrennung des Knallgases. Während bei höherer Temperatur die Verbindung des Sauerstoffs und Wasserstoffs mit grosser Heftigkeit vor sich geht, können bei Zimmertemperatur beide Gase sehr lange in Berührung gelassen werden, ohne dass ein chemischer Vorgang zwischen ihnen eintritt.

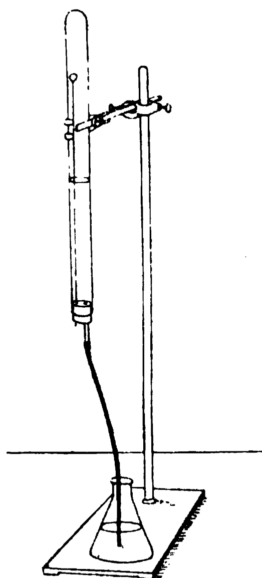


Fig. 38.

Dies Verhalten ändert sich, wenn man in das Knallgas gewisse Metalle bringt. Am wirksamsten ist in dieser Beziehung das Platin (S. 62). Wenn man ein reines Platinblech in eine Röhre ragen lässt, in der Knallgas über Wasser abgesperrt ist, so vermindert sich das Volum des Gases schnell, und unter Umständen wird von der Verbindungswärme das Platin so heiss, dass es erglüht und das Knallgas zur Explosion bringt.

Da das Platinblech als fester Körper nur an seiner Oberfläche wirken kann, so nimmt seine Wirkung in dem Masse zu, als man die Oberfläche vergrössert. Durch chemische Reaktionen kann man das Platin in feinverteiltem, schwammartigem Zustande erhalten. Solcher Platinschwamm wird im Knallgas sehr schnell glühend und bewirkt Explosion.

Um den Vorgang zu mässigen, mischt man pulverförmigen Platinschwamm mit Thon und formt aus dem Gemenge Kugeln. Dadurch wird die Masse vermehrt, auf welche die erzeugte Wärme wirkt, und die Temperatur niedriger gehalten; solche Kugeln bewirken daher eine ziemlich schnelle Wasserbildung aus dem Knallgase, aber keine Entzündung. Fig. 38 stellt einen Apparat dar, in welchem man diese Erscheinung gut zeigen kann.

Ebenso wie Platin wirken viele andere Metalle, die meisten aber erst bei etwas erhöhter Temperatur.

Das Platin erleidet ebensowenig wie die anderen Metalle bei dieser Wirkung eine Veränderung. Auch kann eine gegebene kleine Menge Platin unbegrenzte Mengen Knallgas in Wasser verwandeln; die Wirkung des Platins erfolgt also nicht wie eine chemische Verbindung nach bestimmten Verhältnissen, sondern ist unabhängig von dem Verhältnis zwischen Knallgas und Platin.

Vorgänge solcher Art kommen in der Chemie sehr häufig vor. Es sind nicht nur andere Gasgemische, welche durch Platin und andere Metalle zu chemischen Vorgängen veranlasst werden, sondern auch flüssige und gasförmige Stoffe können solche Wirkungen in Flüssigkeiten

und Gasen ausüben, durch welche chemische Vorgänge schnell verlaufen, die ohne sie nicht oder nicht merklich stattfinden, und bei denen die wirkenden Stoffe unbegrenzte Mengen der anderen zur Reaktion bringen.

Katalyse. Um diese wichtigen Erscheinungen kurz bezeichnen zu können, sollen Wirkungen dieser Art katalytische genannt werden. Der Stoff, durch dessen Gegenwart die Wirkung eintritt, ohne dass er in die Produkte des Vorganges übergeht, heisst der katalytische Stoff oder Katalysator. Der Vorgang selbst heisst Katalyse.

Um ein Verständnis für diese Erscheinungen zu gewinnen, erinnern wir uns der S. 67 angestellten Betrachtung, nach welcher sich zahllose Stoffe in Berührung miteinander vorfinden, zwischen denen chemische Vorgänge stattfinden könnten, ohne dass wir doch solche nachweisen können. Es wurde damals dargelegt, dass die angemessenste Auffassung dieser Thatsachen die sei, dass in allen solchen Fällen thatsächlich die möglichen chemischen Vorgänge auch wirklich stattfinden, nur in so geringem Umfange oder mit solcher Langsamkeit, dass sie sich in absehbarer Zeit nicht nachweisen lassen.

Dass eine solche Anschauung sich mit den allgemeinen Erfahrungen gut verträgt, geht aus folgendem hervor. Durch Messungen des zeitlichen Verlaufes vieler chemischer Vorgänge hat sich die annähernde Regel herausgestellt, dass die Geschwindigkeit der chemischen Vorgänge sich bei der Erhöhung der Temperatur um je 10° durchschnittlich verdoppelt. Das heisst, wenn ein Vorgang bei einer bestimmten Temperatur etwa in einer Viertelstunde auf einen bestimmten Punkt gekommen ist, so braucht er bei einer um 10° höheren Temperatur nur $7\,^1/_2$ Minuten dazu, und bei einer um 10° niedrigeren 30 Minuten. Erniedrigt man nun die Temperatur um 100°, so ist schon eine um $2^{10} = 1024$ mal längere Zeit, in unserem Beispiele rund 11 Tage, dazu erforderlich, und geht man noch um weitere 50° herunter, also insgesamt um den mässigen Betrag von 150°, so wäre erst in einem Jahre der Vorgang so weit, wie er bei der höheren Temperatur in einer Viertelstunde war.

Es stimmt also mit den allgemeinen Erfahrungen sehr wohl überein, wenn wir in den genannten Fällen die möglichen chemischen Vorgänge als wirkliche ansehen, die sich nur durch ihre sehr geringe Geschwindigkeit dem Nachweis entziehen. So erscheint uns auch die Höhe eines Berges oder die Form einer Küste als etwas Bestimmtes und Unveränderliches, obwohl wir wissen, dass jeder Berg durch das allmähliche Zuthalfallen des Materials, aus dem er besteht, unaufhörlich niedriger wird, und dass jede Küste durch die Arbeit der Wellen ihre Gestalt ändert.

Als positive Katalysatoren bezeichnen wir nun solche Stoffe, durch deren Gegenwart langsam verlaufende Reaktionen beschleunigt werden. Da es sich hier nur um die Änderung des Zeitmasses von Vorgängen handelt, die ohnedies stattfinden,

so verlieren diese Wirkungen einen grossen Teil des Unerwarteten, das ihnen auf den ersten Blick anzuhaften scheint[1]).

Um sich ein Bild von der Wirkungsweise eines Katalysators zu verschaffen, denke man sich ein Räderwerk, dessen Achsen sich mit grosser Reibung bewegen, etwa infolge dickgewordenen Öles, und das deshalb nur sehr langsam abläuft. Bringt man etwas frisches Öl an die Achsen, so erfolgt der Ablauf alsbald sehr viel schneller, obwohl die zur Verfügung stehende Spannung der Feder (die der durch die chemische Reaktion verfügbaren Arbeit entspricht) durch das Öl durchaus nicht geändert worden ist. Der Wirkung des Öls ist die des Katalysators zu vergleichen, auch insofern, als das Öl durch seine Wirkung nicht verbraucht wird.

Es wird sich bald Gelegenheit finden, auf weitere Eigentümlichkeiten der katalytischen Vorgänge einzugehen.

Siebentes Kapitel.

Wasser.

Allgemeines. Das Produkt der gegenseitigen Einwirkung zwischen Sauerstoff und Wasserstoff, oder die Verbindung dieser beiden Elemente hat sich bei allen darauf gerichteten Untersuchungen als übereinstimmend mit dem Wasser erwiesen, welches wir in der Natur so ausserordentlich verbreitet vorfinden. Gemäss dem Gesetze von der Übereinstimmung der Eigenschaften an allen Proben eines bestimmten Stoffes kann man daher zu einer wissenschaftlichen Untersuchung des Wassers schreiten, das man fertig gebildet in der Natur antrifft, ohne dass man es sich aus seinen beiden Elementen für diesen Zweck erst herstellen muss.

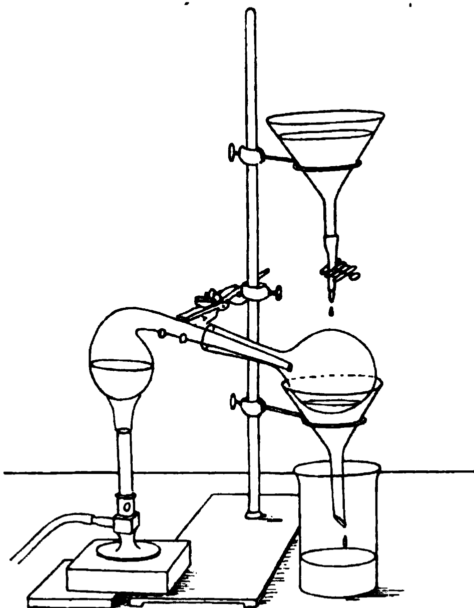
Das Wasser ist einer der verbreitetsten Stoffe in der Natur. Nicht nur sind $^4/_5$ der Erdoberfläche mit flüssigem Wasser bedeckt, auch unsere Atmosphäre enthält enorme Mengen Wasser im gasförmigen Zustande, und das feste Wasser beteiligt sich in den Polargegenden und auf den Bergeshöhen ganz wesentlich an dem Bau der Erdoberfläche. Dazu kommt, dass auch der feste Teil der Erdoberfläche überall mit Wasser durchtränkt ist; für den Aufbau des Körpers der Pflanzen und Tiere ist das Wasser unentbehrlich, und wo organisches Leben sichtbar wird, ist auch Wasser vorhanden.

Herstellung reinen Wassers. Das in der Natur vorkommende Wasser ist niemals ganz rein, da es immer mit anderen Stoffen in Berührung kommt und diese teilweise auflöst. Die Darstellung „absolut“

[1]) Ausser den positiven Katalysatoren oder Beschleunigern giebt es auch negative oder Verzögerer.

reinen Wassers ist eine Unmöglichkeit, da man eben Gefässe irgend welcher Art, aus denen sich immer etwas auflösen kann, nicht auszuschliessen vermag. Dagegen lässt sich ein Wasser, das den meisten Prüfungen gegenüber sich als reines verhält, nicht allzu schwierig herstellen.

Für die Gewinnung solchen Wassers ist seine vorübergehende Umwandlung in Dampf das meistgebrauchte Mittel. Die im natürlichen Wasser vorhandenen Verunreinigungen sind meist bei der Temperatur des siedenden Wassers, 100°, nicht messbar flüchtig und bleiben daher zurück, wenn man es in Dampf verwandelt. Einige zuweilen vorhandene Verunreinigungen (namentlich Ammoniak und Kohlensäure) sind dagegen leichter flüchtig, als das Wasser; sie gehen daher mit den ersten Anteilen des Dampfes nahezu vollständig über.


Fig. 39.

Daraus ergiebt sich das anzuwendende Verfahren. Man bringt Wasser in einem passenden Gefässe zum Sieden und kühlt die Dämpfe so ab, dass das verdichtete Wasser gesondert gesammelt werden kann. Wenn man bei der Anwesenheit flüchtiger Verunreinigungen die ersten Anteile verwirft, so erhält man alsdann ein Wasser, das für die allermeisten Verwendungen als rein betrachtet werden kann.

Man nennt diesen Vorgang destillieren. Er wird nicht nur zur Reindarstellung des Wassers benutzt, sondern findet auch noch für viele andere Darstellungen Anwendung, so dass der früher hierfür vorwiegend benutzte Apparat, die Retorte, zum Symbol der Chemie geworden ist.

Die Einrichtung eines Destillierapparates ist abhängig von dem besonderen Zwecke und namentlich von den Mengen der zu destillierenden Flüssigkeit. Im Laboratorium bedient man sich für kleinere Mengen der Retorten und Kolben.

Erstere sind Gefässe, deren Hals verlängert und nach unten gebogen ist. Sie werden gewöhnlich aus Glas hergestellt, doch kommen für besondere Zwecke auch Retorten aus anderem Material zur Ver-

wendung. Die Dämpfe werden durch den Hals in einen darüber gesteckten Kolben, die Vorlage, geleitet, wo sie verflüssigt werden. Da die Vorlage durch die Dampfwärme stark erhitzt wird, so muss man für ihre Abkühlung sorgen. Fig. 39 zeigt eine einfache Einrichtung solcher Art.

Häufiger, namentlich wo die Anwendung von Stopfen statthaft ist, und wo die Temperatur der Dämpfe gemessen werden soll, dienen zur Destillation Kolben mit seitlich angesetztem Rohr, Fig. 40. Die Verdichtung der Dämpfe geschieht in einem Kühler. Dieser hat gewöhnlich die Gestalt zweier ineinander gesteckter Röhren. Die innere dient zur

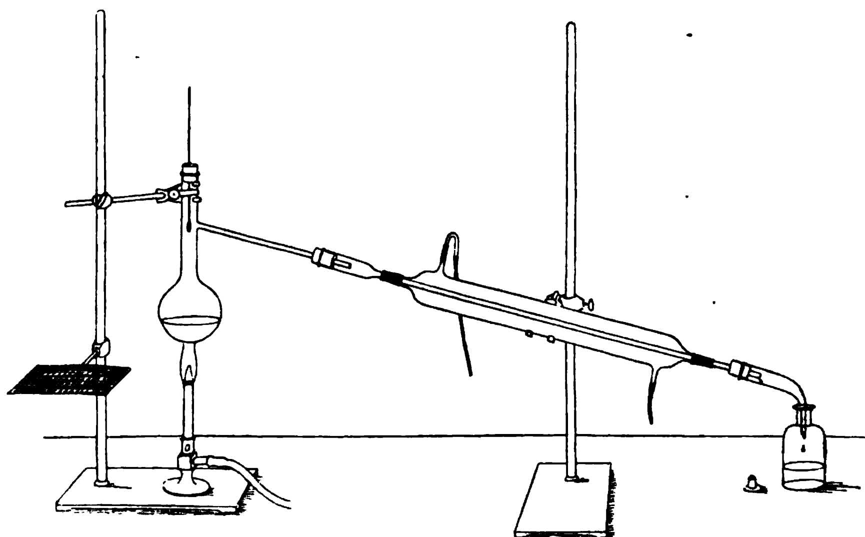


Fig. 40.

Aufnahme der Dämpfe, und in den Raum zwischen beiden lässt man Wasser fliessen, welches die Dampfwärme aufnimmt. Um das Wasser bestens auszunutzen, lässt man es unten eintreten und sich entgegen der Richtung des Dampfes aufwärts bewegen. Dadurch kann es am oberen Ende des Kühlers nahezu siedend heiss austreten, während unten das Destillat vollständig abgekühlt wird. Das hier angewendete Prinzip des Gegenstromes, welches eine möglichst sparsame Ausnutzung der wirkenden Stoffe gestattet, findet bei chemischen Apparaten ausserordentlich vielfache Anwendung und wird uns noch wiederholt begegnen.

Derartige Apparate reichen bis zu Flüssigkeitsmengen von einigen Litern. Handelt es sich um noch grössere Mengen, wie bei der Gewinnung des destillierten Wassers für die Zwecke eines grösseren Laboratoriums, so wird das Destilliergefäss oder die „Blase“ aus Metall, meist

Kupfer hergestellt. Der Kühler hat die Gestalt einer schraubenförmig aufgewickelten Röhre, die man aus reinem Zinn herstellt, weil dies Metall vom Wasser so gut wie gar nicht angegriffen wird. Er liegt in einem grösseren Gefässe, durch welches man Wasser, und zwar wieder von unten nach oben, fliessen lässt. Das oben austretende heisse Wasser wird zweckmässig zum Speisen der Blase benutzt, um einen Teil der Wärme zurückzugewinnen. Fig. 41 giebt von einem solchen Apparate eine Vorstellung.

Um die Wirkung der Destillation anschaulich zu machen, färbt man etwas Wasser mit Tinte und destilliert es aus einem Apparate nach Fig. 39 oder 40. Es geht farb- und geschmacklos über.

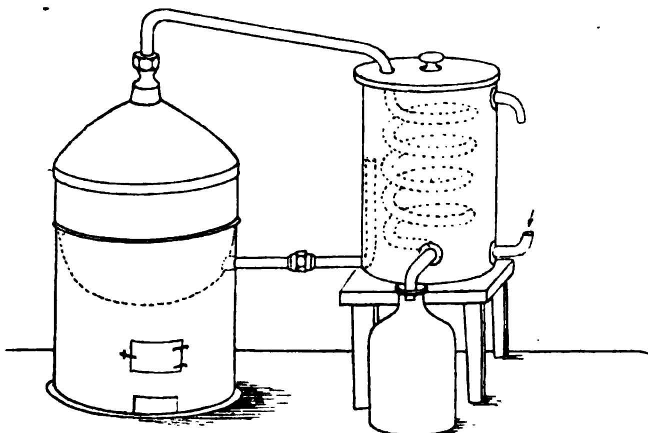


Fig. 41.

Eigenschaften. Farbe. Bei gewöhnlicher Temperatur ist das Wasser eine durchsichtige, farblose Flüssigkeit. Indessen ist diese Farblosigkeit nur scheinbar; dicke Schichten von Wasser zeigen eine ausgeprägte schön blaue Färbung, die dem reinen Wasser eigen ist, und nicht etwa von Beimischungen herrührt. Die blaue Färbung entsteht dadurch, dass das Wasser gelbe und rote Strahlen verschluckt, d. h. in Wärme verwandelt; werden diese dem weissen Lichte entzogen, so bleibt die Ergänzungsfarbe blau übrig. Diese blaue Färbung zeigt sich an Seen und Meeren, die sehr reines Wasser enthalten; in den meisten Fällen ist sie bei dem natürlich vorkommenden Wasser durch gefärbte Beimengungen verdeckt.

Dichte. Die Dichte des Wassers ist, wie bereits erwähnt, der Einheit gleich gesetzt worden, indem man der Raumeinheit, 1 ccm, Wasser die Einheit der Masse, 1 g, zugeschrieben hat. Indessen gilt diese Zahl nur für die eine bestimmte Temperatur, nämlich 4°, da das Wasser wie alle Stoffe seine Dichte mit der Temperatur ändert.

Diese Änderung erfolgt beim Wasser wesentlich anders, als bei den anderen Stoffen. Die Dichte des Wassers nimmt, wenn man es von 0° ab erwärmt, nicht wie gewöhnlich ab, sondern zu. Bei 4° erreicht das Wasser seine grösste Dichte, und das ist der Grund, weshalb diese Temperatur für die Definition der Dichte Eins gewählt wurde. Von 4° ab wird die Dichte des Wassers, wie die aller anderen Stoffe mit steigender Temperatur geringer und beträgt bei 100° etwa $^1/_{24}$ weniger als bei 0°. Umgekehrt verhält sich die Räumlichkeit oder das spezifische Volum; es hat bei 4° seinen kleinsten Wert und ist bei allen anderen Temperaturen grösser.

Die nachstehende Tabelle giebt eine Übersicht über die Beziehung zwischen der Temperatur und der Dichte, bez. der Räumlichkeit des Wassers.

	d	r
0°	0·999874	1·000127
4	1·000000	1·000000
10	0·999736	1·000265
20	0·998252	1·001751
30	0·995705	1·004314
40	0·99233	1·00773
50	0·98813	1·01201
60	0·98331	1·01697
70	0·97790	1·02260
80	0·97191	1·02890
90	0·96550	1·03574
100	0·95863	1·04315

Man kann die gleiche Beziehung auch durch das S. 77 geschilderte geometrische Verfahren darstellen, indem man die Temperaturen als Ordinaten, die Räumlichkeiten als Abscissen aussetzt. Man erhält dann die Fig. 42, welche die Abhängigkeit des Volums von der Temperatur zur Darstellung bringt.

Die Verminderung der Räumlichkeit zwischen 0° und 4° ist so klein, dass sie in der Zeichnung nicht zum Ausdruck kommen kann. Sie würde nur eine Senkung der Kurve um $^1/_{400}$ mm bedingen. Um sie zur Darstellung zu bringen, muss man sowohl den Massstab der Temperaturen, wie auch den der Volume bedeutend vergrössern. Wir würden eine passende Zeichnung erhalten, wenn wir die Temperaturen zehnmal, die Volume tausendmal so gross nähmen. Dadurch würde aber unsere Zeichnung viel zu gross werden. Betrachten wir aber die Fig. 42 in Bezug auf den Teil, der uns eben interessiert, so sehen wir, dass zwischen der Kurve und der Grundlinie ein grosser Raum leer ist. Wir können diesen fortlassen und statt der Grundlinie, die dem Volum Null entspricht, eine andere wählen, die in der Nähe der Kurve selbst liegt.

Als solche empfiehlt sich eine Linie, die dem Volum 1·0000 entspricht. Auf ihr tragen wir die Temperaturen in zehnfacher Grösse ab. Senkrecht zu ihr werden aber nicht die Volume selbst abgetragen, sondern nur ihre Unterschiede gegen den Wert 1·0000.

Man erhält auf diese Weise die Fig. 43. Der leichteren Abmessung wegen ist das ganze Feld durch ein rechtwinkliges Netz geteilt. Die

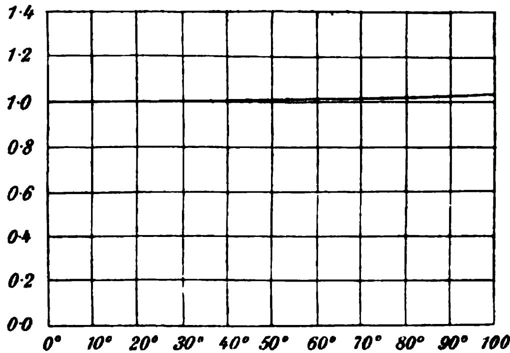


Fig. 42.

Bezifferung an den Seiten gestattet dann in leicht ersichtlicher Weise für jede Temperatur die zugehörige Räumlichkeit abzulesen, und umgekehrt. Die Figur ist nur bis 10° wiedergegeben.

Das Gesetz der Stetigkeit. In der S. 114 gegebenen Tabelle sind nur für bestimmte Temperaturen die zugehörigen Dichten und

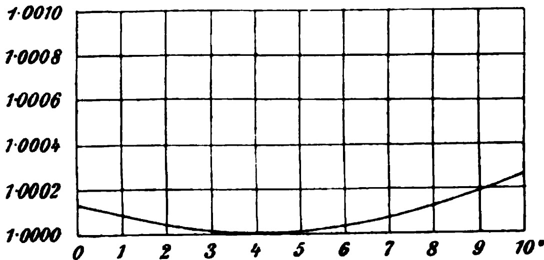


Fig. 43.

Volume angegeben, und es entsteht die Frage, wie man die zwischenliegenden Werte erfährt, für welche keine Angaben vorhanden sind. Hierfür benutzt man ein allgemeines Gesetz, dessen Anwendung uns so geläufig ist, dass es uns „selbstverständlich" erscheint, obwohl es wie alle anderen Naturgesetze eine Zusammenfassung vielfacher Erfahrungen ist.

Man bezeichnet das fragliche Gesetz als das der Stetigkeit. Es besagt folgendes. Wenn zwei Grössen gleichzeitig miteinander sich ändern, so dass bei einem bestimmten Werte der einen immer auch ein

bestimmter Wert der anderen vorhanden ist, so bleiben die gleichzeitigen Änderungen immer verhältnismässig. Wenn man also die eine Grösse stetig zunehmen lässt, so nimmt auch die andere stetig zu, und lässt man die eine Änderung immer kleiner werden, bis sie Null wird, so geht auch die Änderung der anderen Grösse in Null über.

Daraus folgt: Sind zwei (nicht zu weit entfernte) Werte A_1 und A_2 der ersten Grösse gegeben, zu denen die Werte B_1 und B_2 der zweiten gehören, so liegen die Werte von B, welche zu zwischen A_1 und A_2 liegenden Werten gehören, auch zwischen B_1 und B_2.

Liegen die Werte A_1 und A_2 nahe genug, so kann man sogar eine Proportionalität zwischen beiden Wertreihen annehmen. Ist A_x ein zwischen A_1 und A_2 belegener Wert und B_x der entsprechende Wert der anderen Grösse, so darf man die Gleichung aufstellen:

$$\frac{A_1 - A_x}{A_1 - A_2} = \frac{B_1 - B_x}{B_1 - B_2},$$

und daraus ergiebt sich B_x zu:

$$B_x = B_1 - \frac{B_1 - B_2}{A_1 - A_2}(A_1 - A_x).$$

Diese Formel gestattet also zwischenliegende Werte, die man nicht gemessen hat, aus den einschliessenden gemessenen zu berechnen. Sie ist um so genauer, je näher sich die gemessenen Werte liegen. Ist sie für einen gegebenen Fall nicht genau genug, so kann man sie durch eine verwickeltere, gleichfalls auf dem Grundsatz der Stetigkeit beruhende Formel ersetzen, die aber hier nicht entwickelt werden soll.

Man nennt das eben geschilderte Verfahren Interpolieren. Dem Leser wird es von der Benutzung der Logarithmentafeln her geläufig sein, wo man die in den Tabellen nicht angegebenen Werte der Logarithmen oder Numeri aus den angrenzenden durch eine solche Proportionalitätsrechnung ableitet.

Es liegt im Wesen der eben angestellten Betrachtung, dass das Verfahren nur zur Ermittelung zwischenliegender Werte benutzt und nicht etwa über die gemessenen Gebiete hinaus erstreckt werden darf. Ein solches Verfahren, die Extrapolation, ist höchstens in nächster Nähe des letzten gemessenen Punktes anwendbar und führt bei weiterer Ausdehnung sehr leicht zu Irrtümern. Solche durch Extrapolation begangene Irrtümer sind in der Wissenschaft nicht selten vorgekommen (S. 79).

Ferner ist zu erwähnen, dass, wenn auch die stetigen Vorgänge in der Natur die Regel bilden, doch unstetige nicht ausgeschlossen sind. Solche sind aber immer sehr leicht zu erkennen, da bei der unstetigen Änderung irgend einer Eigenschaft die meisten anderen sich gleichzeitig unstetig ändern, so dass eine nicht zu übersehende allgemeine Zustandsänderung sich geltend macht.

Zeichnerische Darstellung. Eine sehr grosse Anschaulichkeit gewinnen diese Betrachtungen, wenn man die gegenseitige Abhängigkeit der Grössen nach Anleitung von S. 77 durch eine Linie darstellt. Von einer solchen Linie kann man experimentell auch nur einzelne Punkte bestimmen, und die dazwischenliegenden Teile sind zunächst unbekannt. Das Gesetz der Stetigkeit berechtigt uns aber, diese einzelnen Punkte durch eine stetige Linie zu verbinden, welche ohne Knicke und Schwankungen durch die gemessenen Punkte läuft. Diese Linie stellt dann die gesuchte Beziehung für alle zwischenliegenden Werte der veränderlichen Grössen dar und ersetzt die S. 116 angegebene Interpolationsrechnung.

Die zeichnerische Darstellung ist der Rechnung in vielen Fällen vorzuziehen. Die rechnerische Interpolation, welche proportionale Änderungen der beiden Grössen voraussetzt, findet ihre Darstellung in der Annahme, dass die Linie zwischen den benutzten Punkten eine Gerade ist. Dies entfernt sich auch für gekrümmte Linien um so weniger von der Wahrheit, je näher die Punkte gewählt werden, wie ein Blick auf Fig. 44 unmittelbar erkennen lässt. Sind aber die Punkte etwas mehr entfernt, so kann man durch die Zeichnung den Verlauf der Linie viel leichter der Wahrheit annähern, als durch die in diesem Falle etwas verwickeltere Rechnung.

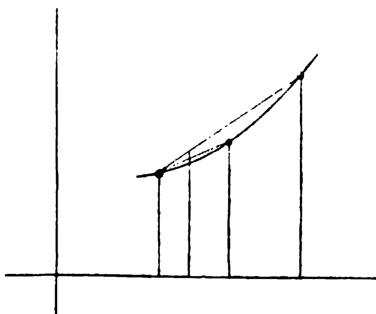


Fig. 44.

Diese Behandlung solcher Zusammenhänge kann auch eintreten, wenn man das allgemeine Gesetz kennt, welches die Grössen verbindet. So würde man den Einfluss des Druckes und der Temperatur bei Gasen durch die Benutzung der Formel $pv = rT$ auch für jeden einzelnen Fall nicht leichter berechnen, als aus einer Tabelle interpolieren oder einer Kurve ablesen. Für die Ausdehnung des Wassers durch die Wärme ist eine solche allgemeine Formel aber nicht bekannt, und deshalb ist die Interpolation oder die Kurve das einzige Hilfsmittel der Darstellung.

Der Ausdehnungskoeffizient. Das Verhältnis zwischen der Änderung der Räumlichkeit und der der Temperatur nennt man den Ausdehnungskoeffizienten. Bei den Gasen ist dieser unabhängig von der Temperatur, da ja die Einteilung der Temperaturskala in der Weise definiert worden war, dass man die Grade proportional der Ausdehnung setzte. Für jeden Grad nahm daher das Volum um denselben Betrag zu. Beim Wasser ist dies anders. Die Ausdehnung für je einen Grad ist unterhalb 4° negativ; d. h. bei wachsender Temperatur wird das Volum kleiner. Dies dauert bis 4°; darüber hinaus wird der Ausdehnungskoeffizient positiv. Er behält aber nicht seinen Zahlenwert

unverändert bei, sondern das Verhältnis zwischen beiden Änderungen, oder die Volumzunahme für jeden Grad wird immer grösser.

Diese Eigentümlichkeiten bilden sich in der Kurve in leicht verständlicher Weise ab. So lange der Ausdehnungskoeffizient negativ ist, senkt sich die Kurve zur Grundlinie herab; der positive Koeffizient bedingt ein Aufsteigen. Dass der Koeffizient mit steigender Temperatur grösser wird, bewirkt eine Krümmung mit der gewölbten Seite nach unten; würde er mit steigender Temperatur abnehmen, so wäre die Kurve nach unten hohl. Eine gerade Linie wäre das Kennzeichen eines von der Temperatur nicht abhängigen Koeffizienten.

Auf diese Weise kann man, wenn man für irgend eine noch unbekannte Beziehung zweier Grössen einige zusammengehörige Wertpaare durch Messung bestimmt hat, eine Kurve zeichnen, und aus ihrer Gestalt wichtige Aufschlüsse über die Art der Beziehung gewinnen.

Der Ausdehnungskoeffizient war vorher als das Verhältnis zwischen der Zunahme der Räumlichkeit und der der Temperatur definiert worden. Bei Gasen, wo der Koeffizient unabhängig von der Temperatur ist, macht diese Definition für die praktische Ausmessung keine Schwierigkeit. Man braucht nur für irgend zwei Temperaturen die zugehörigen Volume zu messen, und erhält den gesuchten Wert, indem man den einen Unterschied mit dem anderen dividiert. Dieser fällt um so genauer aus, je grösser der Abstand genommen wird, weil die Versuchsfehler durch einen um so grösseren Divisor geteilt und deshalb in ihrem Einflusse um so kleiner werden.

Anders ist es mit den veränderlichen Ausdehnungskoeffizienten; hier erhält man nicht nur verschiedene Werte für verschiedene Temperaturen, sondern auch, wenn man von derselben Temperatur aus zwischen verschieden grossen Intervallen den Koeffizienten bestimmt.

Man unterscheidet deshalb den mittleren und den wahren Koeffizienten. Der erstere ist für ein bestimmtes Temperaturgebiet definiert; man erhält ihn durch Division des Temperaturunterschiedes in den zugehörigen Volumunterschied. Er stellt den Wert dar, welchen der Ausdehnungskoeffizient haben würde, wenn die Ausdehnung in diesem Gebiete gleichförmig wäre.

Der wahre Ausdehnungskoeffizient kann seines veränderlichen Wertes wegen nicht durch unmittelbare Messung bestimmt werden. Man kann ihn als das Verhältnis unendlich kleiner Änderungen von Volum und Temperatur auffassen; solche lassen sich aber nicht messen. Man erhält ihn, wenn man die Beziehung der beiden Grössen in Gestalt einer algebraischen Formel kennt, durch eine mathematische Operation, welche man differenzieren nennt.

In geometrischer Gestalt lassen sich diese Erwägungen an Fig. 45 erläutern. Stellt ac die Änderung der Temperatur und cb die des Volums dar, so ist cb/ac gleich dem mittleren Ausdehnungskoeffizienten zwischen a und c. Um den wahren Ausdehnungskoeffizienten für den Punkt a

zu bestimmen, müsste man den Punkt b unendlich nahe an a heranrücken. Dann geht die Sekante ab in die Tangente ae über. Man erhält also den wahren Ausdehnungskoeffizienten für eine bestimmte Temperatur, wenn man an den zugehörigen Punkt der Kurve eine Tangente legt. Das durch diese Gerade bestimmte Verhältnis der beiden Zunahmen ce/ac giebt den Zahlenwert des wahren Ausdehnungskoeffizienten im Punkt a.

Hieraus folgt, dass der Ausdehnungskoeffizient des Wassers bei 4° Null beträgt, denn die Tangente am tiefsten Punkt der Kurve ist horizontal und zeigt daher überhaupt keine Zunahme an. In der Nähe von 4° ist der Ausdehnungskoeffizient nicht Null, aber doch sehr klein. Der Fehler in der Dichte, welcher einem bestimmten Temperaturfehler entspricht, ist daher in dieser Gegend kleiner als irgendwo anders; diese Bemerkung ist von Wichtigkeit für die Ableitung der Masseneinheit aus der Raumeinheit durch Wasser von 4°.

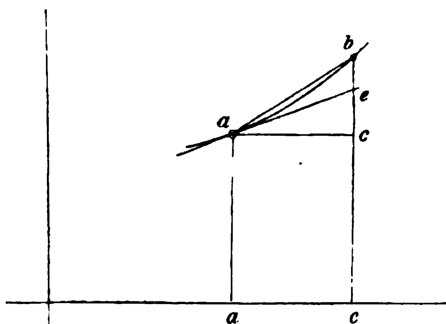


Fig. 45.

Die Freiheitsgrade des flüssigen Wassers. Ausser durch die Änderung der Temperatur kann man durch Änderung des Druckes das Volum des Wassers beeinflussen. Doch ist diese zweite Veränderlichkeit noch kleiner, als die erste. Bei 20° ist der Kompressibilitätskoeffizient des Wassers gleich 0·000046, d. h. ein ccm Wasser vermindert durch den Druck einer Atmosphäre sein Volum um 0·000046 ccm. Diese Zahl hängt von der Temperatur in ziemlich verwickelter Weise ab, wie aus der nachstehenden Tabelle hervorgeht.

Kompressibilitätskoeffizient des Wassers

0°	$51{\cdot}77 \times 10^{-6}$	60°	$41{\cdot}15 \times 10^{-6}$
10	48·54	62	41·12
20	46·09	70	41·19
30	44·14	80	41·51
40	42·65	90	42·11
50	41·68	100	43·00

Allgemein ist flüssiges Wasser, und ebenso jede andere einheitliche Flüssigkeit, in Bezug auf Druck, Temperatur und Volum in gleicher Art veränderlich, wie ein Gas (S. 76). Es können jedesmal nur zwei von diesen Grössen unabhängig bestimmt werden; die dritte ist dann nicht mehr frei. Flüssigkeiten haben daher ebensoviele Freiheitsgrade, wie Gase, nämlich zwei.

Man kann diesen Satz sofort auf die festen Stoffe erweitern. Auch bei ihnen ist das Volum durch Temperatur und Druck veränderlich, wenn auch noch weniger, als bei Flüssigkeiten; sind aber beide bestimmt, so ist auch das Volum völlig bestimmt.

Wir können daher den allgemeinen Satz aufstellen, dass jeder einheitliche Körper, sei er fest, flüssig oder gasförmig, stets zwei Freiheitsgrade bezüglich seiner räumlichen und thermischen Veränderlichkeit besitzt. Wie wir bald sehen werden, vermindert sich die Zahl der Freiheiten, wenn statt des einheitlichen Körpers ein Stoff in mehreren Formarten vorliegt.

Eis. Bei 0° geht das Wasser aus dem flüssigen Zustande in den festen über und verwandelt sich in Eis. So lange Wasser und Eis nebeneinander vorhanden sind, ist ihre Temperatur stets 0°. Auf die absoluten oder relativen Mengen der beiden Formen oder „Phasen“ kommt es hierbei nicht an. Dies ist der Grund, weshalb man diese Temperatur, welche sich leicht herstellen und beliebig lange unverändert erhalten lässt, zu einem Fundamentalpunkte der Thermometrie gewählt hat.

Indessen stellt sich diese Temperatur nur dann genau ein, wenn das Wasser rein ist. Enthält es fremde Stoffe irgend welcher Art aufgelöst, so ist die Temperatur, bei welcher die Lösung mit Eis im Gleichgewicht ist, niedriger. Das Eis, das aus einer solchen Lösung gefriert, ist indessen rein, deshalb zeigt auch das aus gewöhnlichem Fluss- oder Seewasser gewonnene Eis den richtigen Schmelzpunkt, und die Bildung von Eis aus unreinem Wasser ist ein Mittel, reines Wasser zu gewinnen.

Eigenschaften des Eises. Eis ist ein durchsichtiger Stoff von bläulicher Farbe, die bei dickeren Schichten, z. B. in den Spalten der Gletscher, als schönes und reines Blau zum Ausdruck kommt. Seine Dichte ist bedeutend geringer, als die des Wassers von gleicher Temperatur, denn sie beträgt bei 0° nur 0·91674 gegen 0·99987 beim Wasser. Umgekehrt ist die Räumlichkeit grösser, sie beträgt 1·09083 gegen 1·00013 beim Wasser, und 1 ccm Wasser vermehrt daher beim Gefrieren seinen Raum um 0·09070 ccm, d. h. etwa um ein Elftel.

In dieser Beziehung bietet das Wasser eine Ausnahme von dem gewöhnlichen Verhalten der Stoffe beim Erstarren, wobei sonst fast immer eine Verminderung des Volums oder Vermehrung der Dichte eintritt. Daher schwimmt auch Eis auf Wasser, während andere feste Stoffe in ihren Schmelzen untersinken.

Das Eis ist ein krystallinischer Stoff, d. h. ein Stoff, dessen Eigenschaften mit der Richtung im Stück gesetzmässig veränderlich sind. Die auffallendste Folge dieser Richtungsverschiedenheit ist die äussere Gestalt, welche ein solcher Stoff annimmt, wenn er ungestört durch äussere Beeinflussung in den festen Zustand übergeht. Doch ist dies keineswegs die einzige derartige Eigentümlichkeit; vielmehr sind in Krystallen alle Eigenschaften, die überhaupt mit der Richtung veränderlich sein können, von dieser abhängig.

Im Gegensatz zu den krystallinischen Stoffen, welche die eben angegebene Eigentümlichkeit besitzen, stehen die amorphen, in denen sie nicht vorhanden ist. Glas ist z. B. ein amorpher Stoff. Zwei Stäbe, die man in beliebigen Richtungen aus einem grösseren Glasstücke geschnitten hat, verhalten sich in allen Beziehungen gleich, wenn ihnen gleiche Gestalt gegeben ist. Zwei Stäbe aus Eis, von denen einer etwa parallel, der andere senkrecht zu der Fläche einer natürlichen Platte geschnitten sind, verhalten sich dagegen verschieden; so zerbricht beispielsweise der eine viel leichter, als der andere.

Die krystallinische Natur tritt am deutlichsten in solchem Eise zu Tage, welches ungestört seine Gestalt hat annehmen können. So erstarrt das Eis auf der Oberfläche gefrierender Wassermassen zunächst zu langen



Fig. 46.

Nadeln, die unter 60° aneinander gefügt sind, und die Eisblumen an den Fensterscheiben sind gleichfalls ein Ausdruck der krystallinischen Natur des Eises.

Am ungestörtesten können sich aber die Krystalle ausbilden, aus denen der Schnee besteht, denn sie sind in der Luft schwebend entstanden. Gewöhnlich sind diese Krystalle allerdings klein und undeutlich; unter gewissen Umständen werden sie aber so gross, dass sie mit blossem Auge zu erkennen sind. Sie erweisen sich dann gewöhnlich als flache Sterne, die nach einer sechsteiligen Symmetrie entwickelt sind. Fig. 46 zeigt einige Schneekrystalle.

Die Fähigkeit in Gestalt von Krystallen aufzutreten, ist den festen Stoffen in weitestem Umfange eigen, und man kann es allgemein als eine Eigenschaft reiner Stoffe bezeichnen, dass sie Krystalle bilden. Der amorphe Zustand kommt dagegen fast nur bei Gemengen vor. Die Krystallgestalt ist ein wichtigeres Kennzeichen der festen Stoffe, und es wird sich später wiederholt Gelegenheit finden, auf diese Verhältnisse einzugehen.

Überkaltung. Die Bildung des Eises aus Wasser, das man auf 0° abgekühlt hat, erfolgt nicht mit Notwendigkeit. Vielmehr kann man bei einiger Vorsicht Wasser auf mehrere Grade unter Null abkühlen,

ohne dass es fest wird. Es behält dabei die Eigentümlichkeit, sich mit abnehmender Temperatur auszudehnen.

Wasser in diesem Zustande nennt man überkaltet. Es erstarrt sofort, wenn man es mit einem Stückchen Eis in Berührung bringt, indem es sich dabei auf 0° erwärmt. Schützt man es gegen eine solche Berührung, so kann man es, wenn es nur wenige Grade überkaltet ist, beliebig lange flüssig erhalten. Wird dagegen die Überkaltung weiter getrieben, so erfolgt eine freiwillige Erstarrung auch ohne die Gegenwart von fertigem Eis.

Man hat oft den Zustand des überkalteten Wassers mit dem des labilen Gleichgewichts in der Mechanik verglichen; doch ist dieser Vergleich nicht zutreffend. Ein im labilen Gleichgewicht befindlicher Körper sucht eine neue Lage auf, so wie er nur die geringste Erschütterung erfährt; überkaltetes Wasser dagegen kann die verschiedenartigsten Störungen erleiden, ohne zu erstarren, und reagiert nur auf die Berührung mit Eis. Man bezeichnet daher das zunächst dem Schmelzpunkt belegene Überkaltungsgebiet mit dem Namen metastabil, und erst die weiter belegenen Gebiete, in denen die Erstarrung freiwillig eintritt, nennt man labil.

Schmelz- und Erstarrungswärme. Beim Erstarren entwickelt das Wasser Wärme. Darum behält teilweise erstarrtes Wasser in einer kälteren Umgebung doch die Temperatur 0°, indem die entzogene Wärme durch die Erstarrung weiterer Wassermengen nachgeliefert wird. Umgekehrt verbraucht das Eis beim Schmelzen Wärme; darum erwärmt sich ein Gemenge von Eis und Wasser nicht in einer wärmeren Umgebung, denn alle eintretende Wärme wird zum Schmelzen von Eis gebraucht.

Die beim Schmelzen verbrauchte Wärmemenge ist gleich der, welche beim Erstarren der gleichen Wassermenge frei wird. Dies ist eine notwendige Folge von dem Gesetze der Energieerhaltung, denn wäre zwischen beiden ein Unterschied, so könnte man, indem man eine gegebene Wassermenge abwechselnd erstarren und schmelzen lässt, beliebige Wärmemengen erzeugen oder vernichten, ohne dass das Wasser verbraucht wird oder irgend eine dauernde Änderung erleidet.

Wärmeeinheit. Um diese Wärmemenge in Mass und Zahl auszudrücken, ist zunächst eine Einheit der Wärme zu bestimmen. Man kann dies am besten ausführen, wenn man sich der Thatsache erinnert, dass Wärme als Energieform sich aus Arbeit oder lebendiger Kraft gewinnen lässt, und umgekehrt. Die naturgemässe Einheit der Wärmemenge ist demnach die, welche aus der Einheit der Arbeit oder der lebendigen Kraft entsteht, das Erg (S. 24).

Indessen hat man Wärmemengen gemessen lange bevor die Beziehung zwischen Arbeit und Wärme bekannt war. Als Einheit der Wärmemenge wurde die benutzt, welche zur Erwärmung von einem Gramm Wasser um einen Grad erforderlich ist. Diese Wärmemenge heisst die kleine Kalorie, cal. Zweckmässiger als diese Einheit, welche

je nach der Temperatur etwas veränderlich ist und auch die Schwierigkeiten enthält, der die Einteilung des Fundamentalabstandes zwischen dem Eis- und dem Siedepunkt unterworfen ist, ist die rationelle Kalorie, K, welche die Wärmemenge darstellt, die zum Erwärmen von einem Gramm Wasser vom Eis- bis zum Siedepunkte erforderlich ist. Sie ist ziemlich genau das hundertfache der kleinen Kalorie: 100 cal = 1 K.

Durch die grundlegenden Arbeiten von Mayer und Joule (1842—43) wurde das Verhältnis zwischen den Einheiten der Arbeit und der Wärme ermittelt. Spätere Messungen haben diesen Zahlenwert mit grosser Genauigkeit festgelegt: mit dem Ergebnis, dass eine kleine Kalorie bei 18° gleich 41800000 Erg ist. In der Technik wird der Betrag von 10000000 Erg vielfach als Einheit benutzt und ein Joule genannt; somit ist eine kleine Kalorie gleich 4·18 Joule und 1 cal = 4·18 j. Eine rationelle Kalorie ist 100 mal soviel; 1 K = 418 j.

Misst man die Wärmemenge, welche beim Schmelzen von 1 g Eis verbraucht wird, so findet man 80 cal. Wenn man also 79 g Wasser mit 1 g Eis vermischt, so findet man die Temperatur nach dem Schmelzen gerade um einen Grad niedriger. Man nennt diesen Wert von 80 cal oder 334 j die Schmelzwärme des Eises.

Anwendung des Eises. Durch den Umstand, dass das Eis beim Schmelzen eine so grosse Wärmemenge aufnimmt, werden zahlreiche technische und wissenschaftliche Anwendungen bedingt. So dient es zum Konservieren von Fleisch und anderen Nahrungsmitteln, indem bei der Temperatur von 0° die schädlichen Zersetzungsvorgänge, durch welche das Verderben des Fleisches bewirkt wird, verhindert oder doch sehr aufgehalten werden. Seine wissenschaftliche Anwendung beruht auf der Beständigkeit seiner Schmelztemperatur; mit seiner Hilfe kann man auch grosse Räume beliebig lange bei der unveränderlichen Temperatur von 0° erhalten und kann somit Erscheinungen, die von der Temperatur abhängig sind, ohne Störung von dieser Seite beobachten. So werden beispielsweise die ganz genauen Vergleichungen der Normal-Metermasse in schmelzendem Eise ausgeführt.

Wird Eis mit Salz oder ähnlichen, leicht löslichen Stoffen zusammengebracht, so entsteht eine Lösung, deren Gefrierpunkt viel niedriger ist und die Temperatur sinkt beträchtlich unter 0°; sie geht bis zu dem Gefrierpunkt der alsdann entstehenden Lösung. Diese Erscheinung bedingt die Anwendung des Eises zu Kältemischungen. Mit gewöhnlichem Kochsalz kann man bis —18° gelangen, wenn man 3 Teile Eis auf einen Teil Salz anwendet.

Eine andere Anwendung derselben Erscheinung ist das Schneeschmelzen mittels Salz, welches als schnell wirkendes Mittel zur Befreiung der Strassenbahnschienen von Schnee benutzt wird.

Der Übergang des Wassers in den gasförmigen Zustand. Wenn in einen gegebenen leeren oder mit einem Gase erfüllten Raum Wasser oder Eis in solcher Menge gebracht wird, dass der Raum

nicht vollständig ausgefüllt ist, so geht ein Teil des Wassers in den gasförmigen Zustand über. Dies geschieht bei allen Temperaturen, jedoch in verschiedenem Masse. Das hierbei geltende Gesetz lautet, dass soviel verdampft, bis die Dämpfe eine bestimmte Dichte angenommen haben, die nur von der Temperatur abhängt. Von der Menge des nicht gasförmigen Wassers, vom Raume und auch von der Anwesenheit anderer Gase in dem Raume ist sie dagegen unabhängig[1]).

Gewöhnlich wird dieses Gesetz so ausgesprochen, dass man dem Wasserdampfe einen bestimmten Druck zuschreibt, der nur von der Temperatur abhängig ist. Da Druck und Dichte miteinander in Beziehung stehen, so besagt die zweite Fassung im wesentlichen dasselbe; und da der Druck im allgemeinen leichter zu messen ist, als die Dichte des Dampfes, so beziehen sich die meisten Messungen auf den Druck. Für den Fall der Verdampfung in einem gaserfüllten Raume indessen darf man aber nicht den gesamten Druck, sondern nur den Teildruck des Dampfes in Rechnung bringen.

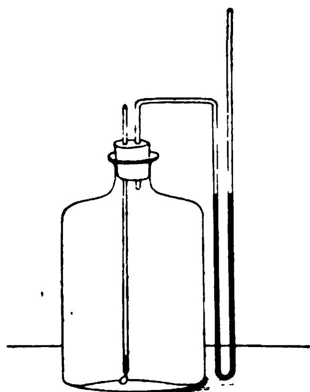


Fig. 47.

Um diese letztere Erscheinung anschaulich zu machen, bringt man ein zugeschmolzenes Kügelchen mit einem leicht flüchtigen Stoffe (z. B. Äther) in eine mit einem Quecksilbermanometer (einem U-förmigen, mit Quecksilber gefüllten Rohre) versehene verschlossene Flasche (Fig. 47). Nachdem man den Druck beobachtet hat, zertrümmert man das Kügelchen. Der Druck nimmt dann um soviel zu, als der Dampfdruck der Flüssigkeit bei der vorhandenen Temperatur beträgt.

Die Erscheinung, um die es sich hier handelt, ist eine des Gleichgewichts in dem S. 104 erörterten Sinne. Wasserdampf kann bei einer gegebenen Temperatur für sich sowohl bei kleineren wie auch sogar bei grösseren Werten der Dichte oder des Druckes bestehen, als bei Berührung mit flüssigem Wasser. Kommt er aber dann mit solchem in Berührung, so kann er seinen Zustand nicht beibehalten. Im ersten Falle verdampft Wasser, im zweiten verflüssigt sich welches, und dieses so lange, bis sich die Konzentration oder die Dichte, bez. der Druck auf den Wert eingestellt hat, welcher der vorhandenen Temperatur entspricht.

Diese Art des Gleichgewichts folgt genau denselben Gesetzen, wie das chemische Gleichgewicht im engeren Sinne. Man thut daher am besten, die gegenseitigen Umwandlungen der Formarten desselben Stoffes

[1]) Der letztere Umstand hat streng genommen allerdings einen Einfluss, doch ist dieser in den Fällen, wo das Gas nicht in grösseren Mengen von dem flüssigen Wasser aufgenommen wird, verschwindend gering.

den gewöhnlichen chemischen Vorgängen an die Seite zu stellen und sie als die einfachsten dieser Art anzusehen. In der That trifft das Kennzeichen chemischer Umwandlungen, die Veränderung der Eigenschaften des Stoffes, auch in diesem Falle zu. Nur die grosse Leichtigkeit und Einfachheit, mit welcher sich diese Vorgänge sowohl vor- wie rückwärts vollziehen, sind die Veranlassung gewesen, dass man diese Erscheinungen als „physikalische“ Zustandsänderungen überflüssiger Weise von den chemischen getrennt hat (S. 8).

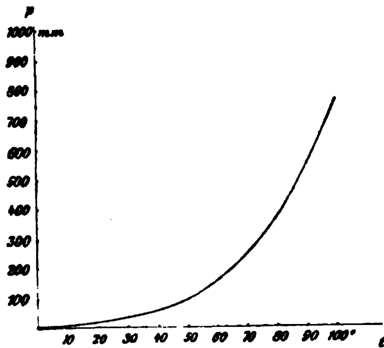


Fig. 48.

Die Abhängigkeit des Dampfdruckes des Wassers von der Temperatur wird durch die nachstehende Tabelle und die Fig. 48 dargestellt. Der besonderen Wichtigkeit der Gebiete wegen sind die Drucke zwischen 10° und 25°, sowie die in der Nähe des Siedepunktes in zwei weiteren Tabellen ausführlicher gegeben.

Dampfdruck des Wassers.

— 19°	0·1029 cm	30°	3·151 cm	80°	35·49 cm
— 10	0·2151	40	5·49	90	52·55
+ 0	0·4569	50	9·20	100	76·00
10	0·9140	60	14·89	110	107·5
20	1·7363	70	23·33		

10°—25°

10°	0·914 cm
11	0·977
12	1·043
13	1·114
14	1·188
15	1·267
16	1·351
17	1·439
18	1·533
19	1·632
20	1·736
21	1·847
22	1·963
23	2·086
24	2·215
25	2·352

90°—100°

90°	52·55 cm
91	54·58
92	56·67
93	58·83
94	61·06
95	63·37
96	65·74
97	68·19
98	70·71
99	73·32
100	76·00

Sieden. Der Siedepunkt des Wassers ist die Temperatur, bei welcher sein Dampfdruck dem äusseren Druck gleich ist. Erwärmt man Wasser etwa durch eine Flamme, so kann die Temperatur nur bis zu diesem Punkte steigen; alle weitere Wärme, die man zuführt, wird dann zur Bildung von Dampf verwendet, welcher in Blasen aus dem Wasser entweicht. Man darf also nicht sagen, dass der Siedepunkt diejenige Temperatur sei, bei welcher das Wasser Dampf bildet, denn Dampf bildet sich bei allen Temperaturen. Wohl aber ist die Bildung von Dampfblasen innerhalb der Flüssigkeit erst bei der Siedetemperatur möglich.

Eine Flüssigkeit wie Wasser kann also bei sehr verschiedenen Temperaturen sieden; jedem Druck entspricht ein besonderer Siedepunkt. Diese Thatsache lässt sich durch folgenden Versuch zeigen. Man bringt in einer Kochflasche Wasser zum Sieden. Wenn der Dampf reichlich ausströmt, so verschliesst man die Flasche mit einem gut passenden Stopfen, indem man gleichzeitig sie vom Feuer entfernt. Obwohl nun das Wasser beständig Wärme durch Ausstrahlung verliert, siedet es doch fort. Wenn das Sieden aufgehört hat, so kann man es wieder hervorrufen, wenn man die Flasche mit kaltem Wasser begiesst.

Die Erklärung dieses scheinbaren Widerspruches, dass man Wasser durch Abkühlen zum Sieden bringen kann, liegt darin, dass durch die Abkühlung die kleine Menge des Dampfes viel mehr betroffen wird, als die grosse Menge des Wassers. An den abgekühlten Wänden verdichtet sich der Dampf und dadurch wird der Druck im Innern so weit erniedrigt, dass das wärmer gebliebene Wasser wieder sieden muss.

Die Richtigkeit dieser Erklärung lässt sich an dem Apparate Fig. 49 erweisen. Der Kochkolben ist mit einem durchbohrten Stopfen verschlossen, welcher ein zweimal rechtwinklig gebogenes Rohr trägt. Der äussere Schenkel dieses Rohres muss etwa 80 cm lang sein; er taucht in ein Gefäss mit Quecksilber. Man lässt das Wasser sieden, bis man an dem klappernden Geräusch, das durch die Verdichtung des Wasserdampfes im Quecksilber entsteht, die Vertreibung der Luft aus dem Kolben erkennt. Dann entfernt man die Flamme und kann nun dieselben Beobachtungen machen wie früher. Jedesmal wenn man den Kolben mit kaltem Wasser begiesst, schnellt das Quecksilber in der Röhre in die Höhe und zeigt die Druckverminderung an; gleichzeitig beginnt das Wasser zu sieden und das Quecksilber sinkt wieder, doch nicht bis zu seinem früheren Stande.

Bei fallender Temperatur wird der Dampfdruck immer kleiner, doch beträgt er bei 0^{0} noch 0·4 cm Quecksilberdruck. Das Eis, welches bei dieser Temperatur mit Wasser im Gleichgewicht ist, hat denselben Dampfdruck. Auch unterhalb 0^{0} hat das Eis noch einen messbaren Dampfdruck, der immer kleiner wird, je mehr die Temperatur sinkt. Ob es oberhalb des absoluten Nullpunktes eine Temperatur giebt, bei welcher der Dampfdruck des Eises in aller Strenge gleich Null ist, kann man nicht mit Sicherheit feststellen; wahrscheinlich ist es nicht.

Erhöht man den Druck über den einer Atmosphäre, so steigt der Siedepunkt. Bei zwei Atmosphären liegt er bei 121°, unter zehn bei 180°. Gleichzeitig wird der Dampf immer dichter, während die Dichte des Wassers gemäss der Temperaturerhöhung abnimmt. Es muss daher schliesslich eine Temperatur und ein Druck kommen, wo die Dichte des Dampfes die des Wassers erreicht hat. In diesem Punkte sind Wasser und Dampf gleich geworden und eine Erscheinung, die dem Sieden ähnlich ist, kann nicht mehr eintreten. Diesen Punkt nennt man den kritischen Punkt. Er liegt beim Wasser etwa bei 200 Atm. Druck und 365°, doch kann man diese Werte nicht genau bestimmen, da das Wasser unter diesen Umständen die Gefässe, namentlich Glas, stark angreift.

Dichte und Räumlichkeit des Wasserdampfes. Den Dämpfen flüchtiger Flüssigkeiten kommt ebenso eine Dichte und eine Räumlichkeit zu, wie den gewöhnlichen Gasen. Nur verlangt der Umstand einige Auseinandersetzungen, dass sich die Dämpfe häufig im Normalzustande, d. h. bei 76 cm Quecksilber und 0° nicht beobachten lassen, da sie unter diesen Umständen in Flüssigkeiten übergehen.

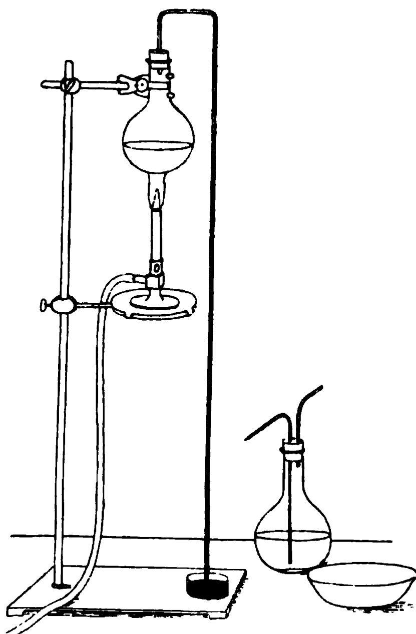


Fig. 49.

Da aber die Dämpfe, so lange sie sich im gasförmigen Zustande befinden, den Gasgesetzen gleichfalls gehorchen[1]), so berechnet man die Dichte und das spezifische Volum unter der Voraussetzung, dass die Dämpfe auch im Normalzustande gasförmig bleiben und den Gasgesetzen gemäss sich verhalten. Man thut dies, um den Vorteil der Vergleichbarkeit mit den Gasen nicht aufzugeben. Dadurch, dass man als Normaldruck etwa den von 0·1 cm wählte, könnte man für viele Dämpfe, u. a. auch den des Wassers, den Normalzustand zu einem herstellbaren machen, aber es geht doch nicht für alle Stoffe. Ein Nachteil entsteht durch

[1]) Die Dämpfe weichen ähnlich wie die Gase von den einfachen Gesetzen ab, wenn ihre Dichte einen bestimmten Wert überschreitet. Die Grenze, bei der dies geschieht, pflegt allerdings bei Dämpfen früher einzutreten, als bei Gasen. Sie ist von der Natur des Stoffes abhängig.

die übliche Rechnung nicht, da es sich bei der Anwendung immer nur um eine Rechnungsgrösse handelt.

Die Messungen der Dichte des Wasserdampfes haben nun ergeben, dass sie auf den Normalzustand berechnet 0·0008045 ist, und dass die Räumlichkeit 1243 ccm beträgt. Es würde mit anderen Worten 1 ccm Wasserdampf bei 0° und 76 cm Druck 0·0008045 g wiegen, und 1 g würde den Raum von 1243 ccm einnehmen.

Für chemische Zwecke bezieht man die Dichten besser auf das S. 92 definierte Normalgas, d. h. man berechnet das Normalgewicht des Wasserdampfes. Dies ergiebt sich durch Division der absoluten Dichte des Wasserdampfes durch die des Normalgases (0·00004466) zu 18·02.

Der Wasserdampf in der Luft. In der atmosphärischen Luft ist Wasser in Dampfgestalt enthalten, doch keineswegs in so grosser Menge, als enthalten sein könnte. Angesichts der Verbreitung des Wassers auf der Erdoberfläche sollte man erwarten, dass sich der Luft so viel Wasserdampf beimischt, als dem Dampfdruck für die herrschende Temperatur entspricht; führt man aber die Messung aus, so zeigt es sich, dass die Luft nicht mit Wasserdampf „gesättigt" ist, sondern durchschnittlich nur dreiviertel dieser Menge enthält. Dieser Betrag ändert sich mit der Witterung und man spricht deshalb von feuchter oder trockener Luft. Doch enthält die Luft, die man feucht nennt, fast niemals so viel Wasserdampf als sie enthalten könnte, und Luft, die man trocken nennt, kann noch die Hälfte dieser maximalen Menge enthalten.

Die Ursache dieser Erscheinung liegt in der grossen Veränderlichkeit des Dampfdruckes mit der Temperatur, welche aus der Tabelle S. 125 hervorgeht. Wenn die Luft an einer Stelle so viel Wasserdampf aufgenommen hat, als dem Dampfdruck entspricht, und sie gelangt an einen Ort, wo sie wärmer wird, so wird sie ungesättigt, d. h. die Konzentration des Wasserdampfes in ihr ist kleiner, als dem Gleichgewicht entspricht. Gelangt die gesättigte Luft umgekehrt auf niedrige Temperatur, so scheidet sich ein Teil des Wassers in flüssiger Gestalt als Tau, Regen oder Schnee aus, und beim Erwärmen auf die frühere Temperatur ist die Luft wieder ungesättigt. Die Temperaturunterschiede auf der Erdoberfläche wirken also beständig dahin, dass die Luft weniger Wasserdampf enthält, als ihrer Temperatur entspricht, und darum ist unsere Atmosphäre nie mit Wasserdampf gesättigt.

Die Gegenwart von Wasserdampf in der Luft ist für den Chemiker insofern wichtig, als dadurch alle an der Luft befindlichen Gegenstände mehr oder weniger Wasser aufnehmen. Nicht nur Stoffe, die sich in Wasser auflösen, wie Salz und Zucker, werden an wasserhaltiger Luft feucht, sondern auch die unlöslichen Stoffe, wie Glas, Steine, Metalle, Gewebe überkleiden sich mit einer sehr dünnen Schicht Wasser, auf die man nötigenfalls Rücksicht zu nehmen hat. Die Menge des aufgenommenen Wassers hängt von der Natur des Stoffes ab, und ist im übrigen der

Oberfläche proportional. Körper mit grosser Oberfläche, Pulver und zellige Gebilde, wie sie uns die Pflanzen liefern, nehmen entsprechend ihrer grossen Oberfläche besonders viel Wasser auf.

* Dieses Wasser hat nicht die Eigenschaften des flüssigen Wassers. Nicht nur, dass sich die Gegenstände nicht nass anfühlen, auch der Dampfdruck dieses oberflächlich festgehaltenen Wassers ist geringer, als der des flüssigen Wassers bei gleicher Temperatur, und zwar um so geringer, je kleiner die an einer gegebenen Oberfläche befindliche Wassermenge ist.

In vielen Fällen ist es nötig, diese Wassermengen zu entfernen. Will man z. B. das Gewicht eines pulverförmigen Körpers genau bestimmen, so muss man ihn ohne seine Wasserschicht wägen. Das einfachste Mittel, ihn von dieser zu befreien, besteht darin, dass man ihn glüht, denn mit steigender Temperatur wächst auch der Dampfdruck des Oberflächenwassers und dieses entweicht in die relativ trockene heisse Luft. Ist es aber nicht möglich, den Körper auf höhere Temperaturen zu bringen, so trocknet man ihn dadurch, dass man ihn in trockene Luft bringt. Hierzu dienen gläserne Apparate, die man Exsiccatoren nennt, Fig. 50. Sie enthalten einen Stoff, welcher sich mit dem Wasser verbindet, und dieses der Luft entzieht. In diese trockene Luft verdampft wieder Wasser aus zu dem zu trocknenden Körper, und dieses Spiel setzt sich fort, bis der Dampfdruck des Wassers am Körper so klein geworden ist, wie der des mit der Trockensubstanz verbundenen Wassers.

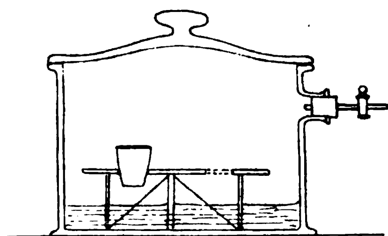


Fig. 50.

Solcher Trockensubstanzen sind früher (S. 90) schon einige genannt worden, andere werden gelegentlich Erwähnung finden.

Da der Trockenvorgang, wie geschildert, auf der Bewegung des Wasserdampfes von dem Körper zum Trockenmittel beruht, so wird er um so schneller stattfinden, je schneller diese Bewegung erfolgt. Wenn wir also den Exsiccator mit Wasserstoff statt mit Luft füllen, so wird er schneller trocknen, weil die Diffusion des Wasserdampfes durch das leichtere Wasserstoffgas schneller erfolgt als durch die schwerere Luft. Am schnellsten aber erfolgt die Trocknung, wenn man den Exsiccator luftleer pumpt, weil dann die Bewegung des Wasserdampfes ohne alles Hindernis stattfindet. Es wäre ein Irrtum anzunehmen, dass in einem luftleeren Exsiccator der Stoff zu einem höheren Grade der Trockenheit gebracht werden könnte, als in einem lufthaltigen; denn der Dampfdruck ist der gleiche, ob Luft zugegen ist oder nicht. Der ganze Unterschied liegt in der Schnelligkeit, und in begrenzter Zeit wird ein Stoff im luftleeren Exsiccator allerdings trockener, als gleichzeitig im lufthaltigen.

Hierbei ist noch zu bedenken, dass je trockener der Körper wird, um so mehr sein Dampfdruck abnimmt. Da nun der Übergang des Dampfes zum Trockenmittel um so schneller stattfindet, je grösser die Konzentration des Wasserdampfes ist, so liegt in dem Fortschreiten des Trocknens selbst ein verzögerndes Moment, und je weiter die Trocknung fortgeschritten ist, um so langsamer wird der Rest des Wassers entfernt. Dies ist eine allgemeine Erscheinung: wenn sich irgend ein Gleichgewichtszustand mit einer gewissen Geschwindigkeit herzustellen strebt, so nimmt die Geschwindigkeit in dem Masse ab, als die Annäherung an den Gleichgewichtszustand erfolgt, denn die Geschwindigkeit eines jeden Vorganges ist im allgemeinen proportional seinem Abstande von der Gleichgewichtslage.

Daraus folgt unter anderem, dass streng genommen jeder Gleichgewichtszustand erst nach unendlicher langer Zeit erreicht wird. Da aber unsere Messmittel stets von begrenzter Genauigkeit sind, so erreicht man in vielen Fällen schon nach kurzer Zeit einen Zustand, den man praktisch nicht vom Gleichgewichtszustande unterscheiden kann.

Andererseits ist es wichtig zu wissen, dass es kein absolutes Trockenmittel giebt. Jeder Stoff, der Wasserdampf aufnimmt, kann auch solchen abgeben, und die Trockenmittel sind nur solche Stoffe, welche den Wasserdampf mit sehr kleinem Drucke abgeben. In solchem Sinne ist Schwefelsäure ein besseres Trockenmittel, als Chlorcalcium.

Die Verdampfungswärme des Wassers. Beim Übergang des Wassers in Dampf wird Wärme gebunden, und zwar in bedeutend grösserer Menge, als beim Übergange von Eis in flüssiges Wasser. Man pflegt diesen Wärmeverbrauch auf den Umstand zurückzuführen, dass beim Übergange in den Dampf die Teilchen des Wassers voneinander entfernt werden. Doch werden beim Übergange des Wassers in Eis auch die Teilchen voneinander entfernt, da das Eis um $^1/_{10}$ weniger dicht ist, und dennoch ist mit diesem Übergange nicht eine Aufnahme, sondern eine Entwickelung von Wärme verbunden. Man macht sich daher am besten von solchen Hypothesen ganz frei. Da der Unterschied der verschiedenen Zustände desselben Stoffes in letzter Linie immer auf Verschiedenheiten der vorhandenen Energien hinauskommt, so ist naturgemäss mit dem Übergang aus dem einen Zustande in den anderen ein Aus- oder Eintritt von Energie verbunden, und die Thatsache bedarf als solche keiner „Erklärung". Alles was die Wissenschaft hierbei zu thun hat, beschränkt sich auf die genaue Messung der Erscheinung und die Feststellung ihrer Zusammenhänge mit anderen thatsächlichen Verhältnissen.

Hier lässt sich nun das allgemeine Gesetz aussprechen, dass mit jedem Übergange von dem festen in den flüssigen Zustand, und vom flüssigen zum gasförmigen ein Verbrauch von Energie verbunden ist, der gewöhnlich in Gestalt von Wärme aufgenommen wird. Von diesem Gesetz ist keine Ausnahme bekannt, und nur beim kritischen Punkte, wo der Unter-

schied der Zustände verschwindet, wird auch der Energieunterschied gleich Null.

Für die Umwandlung von 1 g Wasser von 100° in Dampf von derselben Temperatur sind 537 cal gleich 2246 j erforderlich. Die gleiche Wärmemenge wird frei, wenn Dampf von 100° sich in Wasser von derselben Temperatur verwandelt. Man nennt diesen Betrag die latente Wärme des Wasserdampfes oder die Verdampfungswärme.

Der Wert der Verdampfungswärme ist von der Temperatur abhängig, bei welcher die Verdampfung bewirkt wird. Da er im kritischen Punkte Null wird, so muss er mit steigender Temperatur abnehmen, doch kennt man ihn nicht bis zu diesem Punkte. Für die Berechnung

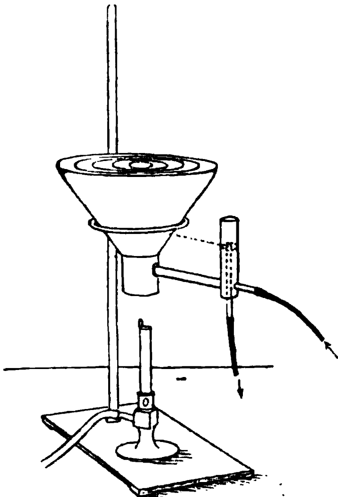


Fig. 51.

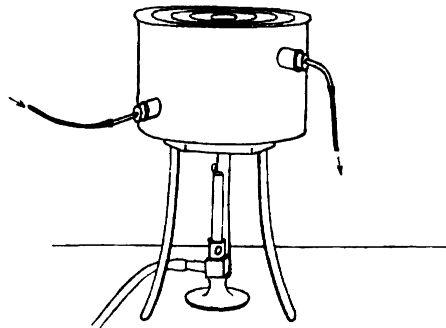


Fig. 52.

der Leistungen von Dampfmaschinen ist der Wert innerhalb enger Grenzen vielfach gemessen worden; er wird durch die Formel 606·5 - 0·695 t cal oder 2537 — 2·907 j dargestellt.

Die grosse Wärmemenge, die aus dem Dampfe bei der Verflüssigung frei wird, gewährt ein bequemes Mittel, Wärme zu transportieren, ohne viel Stoff mitnehmen zu müssen. Wenn man in einem Kessel Wasserdampf erzeugt, diesen durch Röhren weiterleitet und an einem anderen Orte verdichtet, so ist dieser Vorgang gleichwertig mit der Überführung einer entsprechenden Wärmemenge. Wollte man diese etwa durch heisses Wasser bewerkstelligen, so wäre dazu ein mindestens fünfmal so grosses Gewicht erforderlich Deshalb dient der Dampf in mannigfaltigster Weise zum Heizen und Erwärmen, womit noch die häufig sehr wertvolle Eigentümlichkeit verbunden ist, dass die Temperatur bei Atmosphärendruck nicht über 100° steigen kann.

Von der letzteren Eigenschaft macht man auch im Laboratorium bei den Wasser- oder Dampfbädern Gebrauch. Diese dienen dazu, Apparate dauernd auf Temperaturen zu erwärmen, die 100° nicht übersteigen, wie das in Fällen erforderlich ist, in denen eine höhere Temperatur dem erhitzten Stoffe oder Apparate nachteilig sein würde. Ein solches Bad besteht gewöhnlich aus einem metallenen Siedegefäss und einem darüber befindlichen Dampfraume. Damit Geräte von verschiedener Grösse aufgesetzt werden können, besteht der Deckel entweder aus einer Platte, die mit Öffnungen von verschiedener Grösse versehen ist, oder aus einer Reihe ineinander gesetzter konzentrischer Ringe, Fig. 51. Um das Bad schnell in Thätigkeit setzen zu können, ist es vorteilhaft, wenn es recht wenig Wasser enthält; da aber dieses wenige Wasser bald wegkochen würde, so richtet man einen Wasserzufluss ein, der den Verlust ersetzt. Dieser besteht entweder in einer Mariotteschen Flasche, welche den Wasserstand im Bade immer auf einer bestimmten Höhe erhält. Oder man verbindet mit dem Kessel einen Überlauf, Fig. 52; indem man von der Wasserleitung aus für einen Zufluss sorgt, der den Verbrauch im Kessel übertrifft, erreicht man denselben Zweck.

Eine weitere im Laboratorium viel benutzte Eigenschaft des Dampfes ist die Beständigkeit seiner Temperatur. Baut man in den Wasserkessel einen Behälter, der von den Dämpfen umgeben ist, ohne dass sie in ihn eindringen können, so hat man, so lange das Wasser im Kessel siedet, einen Raum, in welchem die Temperatur dauernd auf 100° bleibt. Dies ist der bequemste Weg, eine konstante höhere Temperatur, wie sie zur Ausführung vieler chemischer und physikalischer Arbeiten nötig ist, zu erhalten.

Allerdings ist die Siedetemperatur des Wassers etwas mit dem Barometerstande veränderlich; die Änderung beträgt 0·037° für jedes Millimeter. Hieraus kann man entnehmen, ob in einem gegebenen Falle auf den Einfluss des Barometerstandes Rücksicht zu nehmen ist oder nicht.

Überhitztes Wasser und überkalteter Dampf. Ebenso wie es möglich ist, den Gefrierpunkt des Wassers nach unten zu überschreiten, wenn man nur dafür sorgt, dass kein fertiges Eis anwesend ist (S. 121), so kann man den Siedepunkt des Wassers nach oben überschreiten, wenn man die Anwesenheit von Dampf ausschliesst, und man kann den Verflüssigungspunkt des Dampfes unterschreiten, wenn man die Anwesenheit von flüssigem Wasser ausschliesst[1]).

[1]) Man sollte erwarten, dass es auch möglich sein müsste, den Schmelzpunkt des Eises nach oben zu überschreiten, wenn man die Anwesenheit von flüssigem Wasser ausschliesst. Wiewohl hiergegen nichts Begründetes zu sagen ist, so muss doch erwähnt werden, dass eine derartige Überschreitung bisher weder beim Wasser, noch bei irgend einem anderen Stoffe gelungen ist. Vermutlich ist es ausserordentlich schwer, die flüssige Form auszuschliessen.

Der erste Versuch lässt sich auf verschiedene Weise anstellen. Wenn man Leinöl über 100° erhitzt und kleine Tröpfchen von vorher ausgekochtem Wasser (um die gelöste Luft auszutreiben) in das Öl bringt, so kann man bei einiger Vorsicht die Temperatur auf 130° bis 140° steigern, wo der Dampfdruck 2·7, bez. 3·6 Atm. betragen würde, ohne dass eine Dampfbildung stattfindet. Steigert man die Temperatur noch mehr, so tritt plötzlich eine massenhafte Dampfbildung unter Explosion ein.

Dieselbe Erscheinung macht sich geltend, wenn man ein Glasgefäss durch Auswaschen mit Natronlösung und Schwefelsäure möglichst reinigt und darin Wasser längere Zeit im Sieden erhält. Es tritt dann die Erscheinung des „Stossens" ein, d. h. das Sieden bleibt einige Zeit aus und beginnt dann plötzlich unter übermässiger Dampfentwickelung. Die Ursache, dass das Wasser „überhitzt" wird, liegt darin, dass durch die Reinigung der Oberfläche und das lange Sieden die Luftbläschen entfernt sind, die gewöhnlich an einzelnen Punkten des Gefässes haften, und an denen die Dampfbildung leicht erfolgt, weil bereits etwas Dampf vorhanden ist. Werden diese „Keime" entfernt, so tritt eine Überschreitung der Temperatur ein, und entsteht dann endlich die erste Dampfblase, so dient die ganze oberhalb 100° aufgenommene Wärme, um Dampf zu bilden, von dem sich dadurch plötzlich eine grosse Menge entwickelt.

Derartige Überhitzungen treten auch bei anderen Flüssigkeiten ein. Sie lassen sich beseitigen, wenn man dafür Sorge trägt, dass innerhalb der Flüssigkeit immer einige Luftbläschen vorhanden sind. Dazu dienen poröse Stoffe aller Art, in denen Luft enthalten ist, oder solche Stoffe, die unter den vorhandenen Umständen Spuren von Gas entwickeln[1]).

Auch im Grossen treten gelegentlich Überhitzungen ein. Sie sind z. B. eine der Ursachen von Dampfkesselexplosionen.

Der andere Fall, dass sich Dämpfe bei Abwesenheit von Flüssigkeit (oder gleichwirkenden festen Stoffen) auf Drucke bringen lassen, die grösser sind, als der Verflüssigungsdruck, lässt sich gleichfalls experimentell herstellen. Wenn man aus einer grossen Flasche, welche Luft und etwas Wasser enthält, und in der daher die Luft mit Wasserdampf gesättigt ist, die Luft verdünnt, so entsteht dadurch eine Temperaturerniedrigung. Diese rührt daher, dass die sich ausdehnende Luft Arbeit leistet, und da ihr diese nicht in der Gestalt von anderer Arbeit zugeführt wird, so muss sie sie in Gestalt von Wärme hergeben; sie muss also sich abkühlen. Hierbei wird der vorhandene Dampf gleichzeitig abgekühlt und auf eine Temperatur gebracht, bei welcher der gewöhnliche Dampfdruck kleiner ist, als der vorhandene Teildruck des Wasserdampfes.

---

[1]) Ursachen ähnlicher Art sind es hauptsächlich, welche die Beschleunigung der Sauerstoffentwickelung aus geschmolzenem Kaliumchlorat (S. 65) bewirken.

Wenn man den Versuch anstellt, nachdem man eben den Apparat hergerichtet hat, so sieht man den Erfolg der Erkaltung des Dampfes: er schlägt sich in Gestalt eines Nebels nieder; den Nebel erkennt man besonders deutlich, wenn man einen hellen Lichtstrahl durch das Gefäss sendet.

Überlässt man aber den Apparat 24 Stunden der Ruhe, so gelingt der Versuch nicht mehr und das Innere bleibt beim Pumpen klar. Dies rührt daher, dass alle Staubteilchen in der Luft des Apparates sich gesenkt haben. Der überkaltete Dampf findet keine „Keime", an denen er sich verflüssigen kann, und behält deshalb seine Dampfgestalt bei.

Wir können also allgemein den Satz aussprechen, dass die bestimmte Beziehung zwischen Druck und Temperatur beim Wasserdampf (und bei den Dämpfen aller anderen Flüssigkeiten) nur so lange Geltung hat, als Dampf und Flüssigkeit gleichzeitig anwesend sind. Sowie die eine dieser beiden Formen fehlt, kann der Punkt beiderseits überschritten werden.

Phasen und Freiheiten. Während also Wasser für sich und ebenso Dampf für sich zwei Freiheiten für ihre Änderungen von Druck, Volum und Temperatur besitzen (S. 76 u. 119), so bleibt, wenn Dampf und Flüssigkeit gleichzeitig anwesend sind, nur noch eine Freiheit übrig, denn nun kann nur der Druck oder die Temperatur willkürlich bestimmt werden. Hat man einen Druck gewählt, so ist er nur bei einer bestimmten Temperatur möglich, und ebenso eine gewählte Temperatur nur bei einem bestimmten Drucke.

Die Frage, wie es dann mit dem Volum steht, beantwortet sich dahin, dass das Volum hier keinen Einfluss auf Druck oder Temperatur hat. Denn ist Dampf und Flüssigkeit (z. B. bei 100° und Atmosphärendruck für Wasser) gegeben, so kann man das Volum vermehren oder vermindern, ohne dass sich Druck oder Temperatur ändert. Es wandelt sich nur soviel Wasser in Dampf um, oder umgekehrt, dass der neue Raum wieder mit Dampf und Wasser bei demselben Drucke gefüllt ist.

Wir nennen Dampf und Flüssigkeit zwei verschiedene Phasen des Wassers und bezeichnen mit dem Worte Phasen allgemein solche Teile eines gegebenen Gebildes, die in sich gleiche Eigenschaften haben und dadurch von etwa vorhandenen anderen Teilen mit anderen Eigenschaften sich unterscheiden lassen. Wasser und Dampf sind zwei verschiedene Phasen des Wassers.

Phasen sind nicht notwendig einheitliche, wohl aber gleichteilige Stoffe (S. 9); auch Lösungen können als Phasen auftreten. Dagegen enthalten Gemenge fester Stoffe, z. B. der Granit (S. 9), so viele Phasen, als verschiedene Arten fester Stoffe im Gemenge anwesend sind, da diese nebeneinander unterscheidbar sind. Mehrere anwesende Phasen sind immer räumlich getrennt und mechanisch scheidbar.

Das Gesetz, welches sich aus dem Verhalten eines Gebildes, das die beiden Phasen Dampf und Flüssigkeit enthält, ableiten lässt, ist, dass

durch das Auftreten der zweiten Phase eine der vorhandenen Freiheiten verloren geht. Man muss also die Bedingung, dass eine zweite Phase anwesend sein soll, wie die Verfügung über eine der willkürlich veränderlichen Grössen auffassen, und demgemäss nimmt die Zahl der Freiheiten in gleicher Weise ab, wie die Zahl der Phasen zunimmt.

Einfluss des Druckes auf den Eispunkt. Von den eben entwickelten Beziehungen lässt sich alsbald eine Anwendung auf das Gebilde Eis—Wasser machen. Die Temperatur, bei welcher beide nebeneinander bestehen, ist als konstant angegeben worden (S. 120). Nun haben wir es mit einem Stoffe in zwei Phasen, Wasser und Eis, zu thun, und es muss daher geschlossen werden, dass hier noch ebenso eine Freiheit besteht, wie bei dem Gebilde aus Wasser und Dampf, d. h. dass verschiedenen Drucken auch verschiedene Temperaturen entsprechen.

Der theoretische Schluss, dass eine solche Veränderlichkeit bestehen müsse, hat denn auch die Forschung geleitet, diese Veränderlichkeit, die vorher nicht bekannt gewesen war, thatsächlich zu entdecken. Es hat sich ergeben, dass der Schmelzpunkt des Eises mit steigendem Drucke niedriger wird.

Diese Veränderlichkeit ist allerdings sehr gering, denn sie beträgt nur 0·0073° für eine Atmosphäre. Um eine Verschiebung des Schmelzpunktes um einen Grad hervorzurufen, ist ein Druck von 136 Atm. erforderlich.

Die geringen Änderungen, denen der Luftdruck unterliegt, und die auf $^1/_{10}$ Atm. geschätzt werden können, ändern den Schmelzpunkt des Eises daher höchstens um 0·0007°, d. h. einen Betrag, der auch an einem empfindlichen Thermometer nicht mehr nachweisbar ist. Sie können daher auch bei genaueren Messungen vernachlässigt werden. Wenn auch die Definition des Eispunktes auf einen bestimmten Druck, den einer Atmosphäre, zu beziehen ist, so ist doch praktisch kaum je Anlass, auf den Einfluss des Druckes Rücksicht zu nehmen.

Durch sehr starken Druck kann man daher Wasser am Erstarren in Winterkälte hindern. So hat man Wasser in stählerne Gefässe eingeschlossen, und sich durch das Klappern einer mit eingeschlossenen Kugel überzeugt, dass das Innere noch bei —20° flüssig geblieben war. Der dazu erforderliche Druck hatte sich selbstthätig hergestellt, indem ein wenig Wasser gefroren war. Da das Eis ein um $^1/_{10}$ grösseres Volum als das Wasser hat, so genügt das Erstarren einer geringen Menge in dem geschlossenen Raume, um einen sehr bedeutenden Druck zu erzeugen.

* Diese Eigentümlichkeit des Eises, durch Druck zu schmelzen, hat einen grossen Einfluss auf die meteorologischen und geographischen Eigenschaften des festen Wassers. Wenn man zwei Eisstücke gegeneinander drückt, so schmelzen sie an der Druckfläche, das herausdringende Wasser, das sich dem Drucke entzogen hat, erstarrt sofort wieder, und

so verbinden sich beide Eisstücke zu einem Ganzen. Dies ist die Ursache, durch welche der lockere Schnee in zusammenhängende Massen übergeht, wenn er gepresst wird. Wie jeder von den Schneeballen weiss, findet dies Zusammenbacken des Schnees um so leichter statt, je näher seine Temperatur dem Schmelzpunkte ist; die Ursache davon ist aus dem Vorstehenden klar.

* Die gleiche Eigentümlichkeit bewirkt, dass der Schnee auf den Gipfeln hoher Berge allmählich in Firneis übergeht. Sie bewirkt aber auch die merkwürdige Erscheinung des Fliessens der Gletscher. Bekanntlich bewegen sich die Eismassen von den Höhen der Berge langsam zu Thal, als wenn sie aus einer halbweichen Masse beständen. Dies rührt daher, dass überall, wo die Eismasse auf dem Grunde aufruht, an den am stärksten gedrückten Stellen eine Verflüssigung eintritt, welche ein Gleiten bewirkt. Das Eis verhält sich wie eine Gleitfläche mit selbstthätiger Schmierung und setzt sich deshalb unter seinem eigenen Druck in Bewegung.

* Man kann sich von dieser Eigenschaft überzeugen, wenn man Eisbrocken in passenden Formen zusammenpresst. Auch wenn die Temperatur sorgfältig unter Null gehalten wird, vereinigen sich die Brocken zu klaren Eismassen, welche die Formen ausfüllen wie ein Metallguss.

Nicht alle Flüssigkeiten verhalten sich wie Wasser; bei fast allen wird der Schmelzpunkt mit steigendem Drucke höher und nicht niedriger. Der Unterschied liegt darin, dass das Wasser im Gegensatz zu anderen Flüssigkeiten sich beim Erstarren ausdehnt. Stoffe, welche im festen Zustande ein kleineres Volum haben, als im flüssigen, zeigen ein Ansteigen des Schmelzpunktes mit dem Drucke.

Gleichgewichtszustände. Das Reaktionsgesetz. Die Beziehung zwischen der Volumänderung beim Erstarren und der Verschiebung des Erstarrungspunktes mit dem Drucke ist eine notwendige, keine zufällige. Sie ist ein Fall eines allgemeinen Gesetzes, das für alle Gleichgewichtszustände gilt. Man kann es folgendermassen aussprechen: *Übt man auf ein im Gleichgewicht befindliches Gebilde einen Zwang aus, durch den das Gleichgewicht sich verschiebt, so tritt ein Vorgang ein, der sich dem Zwange widersetzt, d. h. dessen Erfolg teilweise aufhebt.*

Wenden wir den Satz auf unseren Fall an, so haben wir ein Gemisch von Eis und Wasser bei Null Grad im Gleichgewicht. Üben wir nun einen Druck auf das Gemisch aus, indem wir sein Volum verkleinern, ist das Gleichgewicht gestört und es muss ein Vorgang eintreten, durch welchen der Druck teilweise wieder aufgehoben wird, d. h. durch welchen eine Volumverminderung herbeigeführt wird. Diese besteht in einer Schmelzung, denn das flüssige Wasser nimmt einen kleineren Raum ein, als das Eis, aus dem es entstanden war. Durch den Druck muss also der Schmelzpunkt des Eises sinken.

Verringert sich im Gegenteil das Volum durch Erstarrung, so muss diese durch Druckvermehrung hervorgerufen werden, d. h. der Schmelzpunkt steigt durch Druck.

Die Begründung des oben ausgesprochenen allgemeinen Gesetzes, welches in der Chemie und Physik mannigfaltige Anwendung findet, liegt in dem Begriffe des Gleichgewichts. Unter einem Gleichgewichte verstehen wir einen Zustand, der sich selbst wieder herzustellen strebt, wenn er gestört wird. Dieses Bestreben äussert sich in dem Auftreten von Erscheinungen, die die Störung rückgängig zu machen suchen, und der allgemeine Ausdruck dieses Bestrebens ist das oben ausgesprochene Gesetz.

* Die Bezeichnung Gleichgewicht rührt bekanntlich aus der Mechanik her. Hier pflegt man drei Arten des Gleichgewichts zu unterscheiden: das stabile, das labile und das indifferente. Wie aus der eben gegebenen Definition hervorgeht, wenden wir den Begriff des Gleichgewichts in der Chemie nur in der Form an, welche dem stabilen Gleichgewicht der Mechanik entspricht.

Der dreifache Punkt. Wendet man die eben ausgesprochene Regel, dass die Vermehrung der Phasen mit der Verminderung der Freiheiten parallel geht, auf das Wasser an, so kommt man zu dem Schlusse, dass man allerdings drei Phasen des Wassers nebeneinander muss haben können, dass aber ein solches Gebilde keine Freiheit mehr hat, also nur bei einer bestimmten Temperatur und einem bestimmten Drucke existieren kann.

Eine solche Möglichkeit ist thatsächlich vorhanden, wenn man Eis und Wasser in einen leeren Raum bringt. Dann wird sich dieser Raum mit Wasserdampf füllen, und wir haben Eis, Wasser und Dampf nebeneinander.

Der Druck ist hierbei gleich dem Drucke des Wassers bei 0°, nämlich 0·4 cm; die Temperatur ist sehr nahe gleich 0°. Genau ist dies nicht, denn 0° ist als der Schmelzpunkt des Eises bei Atmosphärendruck definiert; bei dem hier herrschenden, um fast genau eine Atmosphäre kleineren Drucke von 0·4 cm ist die Temperatur daher + 0·0073° (S. 135). Der Druck ist dementsprechend auch ein wenig höher, doch beeinflusst der Unterschied noch nicht die letzte Dezimale der angegebenen Zahl.

Dies sind die einzigen Werte von Temperatur und Druck, bei denen die drei Phasen des Wassers nebeneinander bestehen können, und jede Änderung eines dieser Werte bringt eine oder die andere Phase zum Verschwinden. Erhöht man den Druck, so verschwindet der Dampf, vermindert man ihn, so verschwindet das Wasser. Erhöht man die Temperatur, so verschwindet das Eis, erniedrigt man sie, so verschwindet das Wasser.

Einen solchen unveränderlichen Punkt eines Stoffes, an welchem drei Phasen nebeneinander bestehen, nennt man auch einen dreifachen

Punkt. Allgemein gesprochen wird jeder Stoff irgendwo einen dreifachen Punkt besitzen, der in der Nähe seines Schmelzpunktes belegen ist. Da aber die Schmelzpunkte über das ganze Gebiet der messbaren Temperaturen verstreut sind, so sind es auch die dreifachen Punkte, und viele von ihnen sind nur schwer zugänglich.

Dampfdruck des Eises. Bei 0° haben Wasser und Eis gleichen Dampfdruck, wie experimentell und theoretisch bewiesen worden ist. Derselbe beträgt, wie angegeben, 0·4 cm Quecksilber.

Man kann aber fragen, wie sich der Dampfdruck des unter 0° überkalteten Wassers zu dem des Eises bei gleicher Temperatur verhält. Fig. 53 giebt Rechenschaft hierüber. Die Temperatur ist auf der Grundlinie abgetragen; die Dampfdrucklinie des Wassers und die des Eises

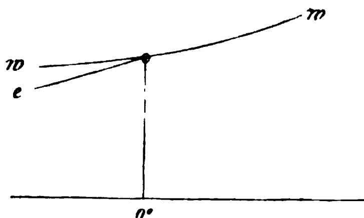


Fig. 53.



Fig. 54.

sind mit w und e bezeichnet. Bei 0° schneiden sich die beiden Linien; dort ist also der Dampfdruck der beiden Formen des Stoffes Wasser gleich. Links davon zeigt sich die Dampfdrucklinie des überkalteten Wassers als eine stetige Fortsetzung von der des wärmeren; sie liegt oberhalb der Dampfdrucklinie des Eises. Bei gleicher Temperatur hat also überkaltetes Wasser einen grösseren Dampfdruck als Eis.

Dies ist der Grund, warum überkaltetes Wasser in Berührung mit Eis nicht bestehen kann. Denken wir uns Fig. 54 eine zweischenkelige Röhre bei w mit Wasser, bei e mit Eis gefüllt. Bei 0° wird das Ganze in Ruhe bleiben können, da der Dampfdruck des Eises gleich dem des Wassers ist. Bei Temperaturen unter Null dagegen ist der Druck über dem Wasser grösser als der über dem Eise. Es muss daher sich aus dem Wasser beständig Dampf entwickeln, welcher vom Eise aufgenommen wird, und dieses kann erst aufhören, wenn alles Wasser sich in Eis verwandelt hat.

Nun kann man den allgemeinen Satz aussprechen: was auf eine Weise im Gleichgewicht ist, muss auf alle Weise im Gleichgewicht sein; und was auf eine Weise nicht im Gleichgewicht ist, kann auf keine Weise im Gleichgewicht sein. Sind also Eis und überkaltetes Wasser bezüglich ihrer Dämpfe nicht im Gleichgewicht, so können sie auch bei unmittelbarer Berührung nicht im Gleichgewicht sein, und zwar muss in beiden Fällen die Umwandlung in gleichem Sinne erfolgen.

Der Satz, von welchem wir eben Gebrauch gemacht haben, ist von grösster Bedeutung und vielfältigster Anwendung. Er stellt sich dem Satze von der Erhaltung der Energie an die Seite, und lässt sich wie dieser aus der Unmöglichkeit eines Perpetuum mobile ableiten. Während der erste Satz die Möglichkeit verneint, Energie aus Nichts zu schaffen, verneint der zweite Satz die Möglichkeit, ruhende Energie zu Arbeitsleistung in Bewegung zu setzen. Dass auch auf diesem letzteren Wege ein Perpetuum mobile möglich wäre, kann man an einzelnen Beispielen leicht einsehen. Ein Dampfschiff bewegt sich durch das Meer auf Kosten der Energie, welche durch die verbrennenden Kohlen geliefert wird; durch diese wird Bewegungsenergie erzeugt, welche wegen der Reibung schliesslich in Wärme übergeht. Nun enthält der Ocean eine ungeheure Wärmemenge im Wasser; wäre es möglich, diese Wärme zur Bewegung des Schiffes zu benutzen, so würde sie schliesslich wieder als Wärme in den Ocean zurückkehren, und es wäre keine Energie zu schaffen nötig, um ein Perpetuum mobile zu erzielen. Dass auch dies nicht möglich ist, *dass ein im Gleichgewicht befindliches Gebilde sich nicht freiwillig in Bewegung setzt, ist ein weiterer unabhängiger Erfahrungssatz.*

Man unterscheidet daher von einem *Perpetuum mobile erster Art*, bei welchem Energie geschaffen werden müsste, ein *Perpetuum mobile zweiter Art*, bei welchem ruhende Energie freiwillig sich in Bewegung setzen müsste. Die Unmöglichkeit des ersten stellt den ersten Hauptsatz der Energielehre dar, die Unmöglichkeit des zweiten den zweiten.

Die mannigfaltigen und wichtigen Schlüsse, die aus dem zweiten Hauptsatze folgen, werden uns später vielfach beschäftigen. Trotz seiner anscheinenden Einfachheit, ja Selbstverständlichkeit gestattet er, Resultate zu erhalten, die keineswegs zu Tage liegen.

Wasser als Lösungsmittel. Zahlreiche Stoffe bilden mit Wasser Lösungen, d. h. gehen in Berührung mit Wasser in homogene Flüssigkeiten über. Diese zeigen im wesentlichen noch die physikalischen Eigenschaften des Wassers, doch daneben andere Eigenschaften, die von den gelösten Stoffen abhängen. Die Fähigkeit, Lösungen zu bilden, ist von grösster Bedeutung für die Chemie, da chemische Vorgänge am leichtesten zwischen flüssigen Stoffen stattfinden. Das Gebiet der chemischen Erscheinungen wäre daher viel beschränkter und schwerer zugänglich, als es ist, wenn die Bildung von Lösungen nicht stattfände. Durch diese werden auch die löslichen festen Körper und Gase reaktionsfähig gemacht, und eine der häufigsten Vorbereitungen für chemische Operationen besteht darin, die beteiligten Stoffe in Lösungen zu bringen.

Die Bildung von wässerigen Lösungen ist nicht auf feste Stoffe wie Zucker oder Salz beschränkt, sondern auch flüssige und gasförmige Stoffe können Lösungen geben. Für die Eigenschaften der entstandenen Lösungen ist es gleichgültig, welche Formart der aufgelöste Stoff vorher hatte. So erhält man vollständig übereinstimmende Lösungen, wenn man

gleiche Mengen Weingeist dem Wasser einmal als Flüssigkeit und das andere Mal als Dampf zuführt.

Die Eigenschaften des Wassers erleiden durch die aufgelösten Stoffe stetige Abänderungen, die um so grösser sind, je grösser die aufgelösten Mengen werden. Insbesondere wird der Dampfdruck des Wassers immer durch aufgelöste Stoffe vermindert und zwar proportional der aufgelösten Menge, solange diese gewisse Grenzen (rund ein Zehntel vom Gewichte des Wassers) nicht überschreitet. Damit ist im allgemeinen eine Erhöhung des Siedepunktes verbunden; nur wenn der aufgelöste Stoff selbst flüchtig ist, beteiligt er sich am Dampfdrucke, und dann kann der Siedepunkt durch den Zusatz sinken, wenn auch der Teildruck des Wasserdampfes in dem Dampfgemisch immer kleiner ist, als der Druck des reinen Wassers bei gleicher Temperatur.

Dieser Einfluss folgt im übrigen bestimmten, sehr merkwürdigen Gesetzen, von denen bald die Rede sein wird.

Ganz ähnlich wird das Gefrieren des Wassers durch aufgelöste Stoffe beeinflusst, indem er proportional der aufgelösten Menge sinkt. Auch dies Gesetz gilt nur für verdünnte Lösungen, wie das vorige.

Beziehungen zwischen den Änderungen des Dampfdruckes und des Gefrierpunktes. Die Erscheinungen der Erniedrigung des Dampfdruckes und der Gefriertemperatur durch aufgelöste Stoffe stehen in gegenseitiger Abhängigkeit. Wie S. 138 dargelegt worden ist, sind Wasser und Eis bei 0° deshalb im Gleichgewichte, weil bei dieser Temperatur beide gleichen Dampfdruck haben. Wird nun der Dampfdruck des Wassers durch die Auflösung eines fremden Stoffes erniedrigt, so kann die Lösung mit Eis nicht mehr bei 0° im Gleichgewicht sein, sondern erst bei einer Temperatur, wo beide Drucke wieder gleich sind. Stellt in Fig. 55 w die Dampfdrucklinie des flüssigen Wassers dar, und e die des Eises, so wird die Dampfdrucklinie einer Lösung nach dem Gesagten wie l liegen. Die Gleichheit der Dampfdrucke von Lösung und Eis tritt dort ein, wo die beiden Linien e und l sich schneiden, also jedenfalls unter 0° und zwar um so tiefer, je stärker der Dampfdruck der Lösung vermindert worden war. Zwischen der Dampfdrucksverminderung und der Gefrierpunktserniedrigung durch aufgelöste Stoffe besteht also ein konstantes Verhältnis, welches von der Natur und Menge der aufgelösten Stoffe unabhängig ist. Lösungen, welche gleiche Dampfdruckverminderung zeigen, müssen auch gleiche Gefrierpunktserniedrigung aufweisen. Das Verhältnis ist in Zahlen, dass eine Lösung, deren Dampfdruck um $^1/_{100}$ niedriger ist, als der des reinen Wassers, um 1·05° niedriger gefriert, als reines Wasser.

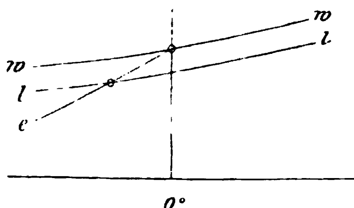


Fig. 55.

Die Gesetzmässigkeiten, welche hier für den Fall der wässerigen Lösungen auseinandergesetzt worden sind, sind nicht auf diese beschränkt; sie haben vielmehr allgemeine Gültigkeit für flüssige Lösungen aller Art.

Chemische Eigenschaften des Wassers. Die Vorgänge, welche bei der Einwirkung des Wassers auf andere Stoffe eintreten, werden einerseits dadurch bestimmt, dass es ein Abkömmling von Sauerstoff und Wasserstoff ist, so dass es zu der Entstehung anderer Sauerstoff- oder Wasserstoffverbindungen Anlass geben kann. Andererseits kann sich das Wasser mit den Stoffen verbinden, ohne dass einer seiner Bestandteile abgeschieden wird. Solche Verbindungen nennt man Hydrate nach dem griechischen Namen des Wassers.

Von den ersten Reaktionen haben wir bereits einige kennen gelernt, nämlich die, welche zur Entstehung von Wasserstoff führten, indem die zugefügten Stoffe sich mit dem Sauerstoff verbanden. Vorgänge, bei denen umgekehrt der Wasserstoff gebunden und der Sauerstoff des Wassers in Freiheit gesetzt wird, sind gleichfalls bekannt und werden später erörtert werden.

Die Verbindungen, welche durch die Aufnahme beider Elemente des Wassers entstehen und Hydrate genannt werden, sind sehr mannigfaltiger Art. Viele von ihnen gestatten sehr leicht wieder eine Spaltung in ihre Bestandteile; insbesondere wird durch eine Erhöhung der Temperatur aus ihnen Wasser als Dampf gebildet. Man pflegt von solchen Hydraten anzunehmen, dass sie das Wasser „als solches" enthalten, im Gegensatz zu solchen Verbindungen, welche kein Wasser abspalten. Indessen hat diese Ausdrucksweise keine bestimmte Bedeutung (vgl. S. 41), und man findet bei genauerer Untersuchung, dass zwischen beiden Klassen ein stetiger Übergang stattfindet, indem man alle Hydrate nach der Leichtigkeit der Wasserbildung in eine ununterbrochene Reihe ordnen kann. Das Mass dieser Leichtigkeit ist der Druck des Dampfes über solchen Stoffen bei bestimmter Temperatur. Auf diese Verhältnisse wird später genauer eingegangen werden.

Durch seine beiden Bestandteile Wasserstoff und Sauerstoff übt das Wasser gleichfalls häufig einen Einfluss auf chemische Vorgänge aus. Da aus den eben (S. 139) angegebenen Gründen die meisten chemischen Reaktionen in wässeriger Lösung vorgenommen werden, so kommt in allen diesen Fällen auch noch die Möglichkeit der chemischen Mitwirkung des Wassers in Frage.

Diese besteht wesentlich darin, dass die Elemente des Wassers bei chemischen Vorgängen gleichzeitig aus- oder eintreten können. Wenn man einem sauerstoffhaltigen Stoffe Wasserstoff zuführt, so kann er diesen entweder aufnehmen, oder er kann auch Sauerstoff verlieren, indem dieser mit dem Wasserstoff zusammen als Wasser austritt. Ebenso kann ein wasserstoffhaltiger Stoff durch Sauerstoffzuführung entweder sauerstoffreicher oder wasserstoffärmer werden, indem im ersten Falle der Sauer-

stoff einfach aufgenommen wird, im zweiten mit dem Wasserstoff Wasser bildet, welches austritt.

Die Aufnahme von Sauerstoff nennt man Oxydation, seine Entziehung Reduktion. Im Sinne der angestellten Betrachtungen kann aber das Ergebnis der Oxydation anstatt der Vermehrung des Sauerstoffs die Verminderung des Wasserstoffs sein; ebenso kann eine Reduktion statt eines Verlustes an Sauerstoff eine Vermehrung des Wasserstoffs ergeben. In wässeriger Lösung ist es häufig nicht leicht, zu entscheiden, welche von beiden Möglichkeiten eingetreten ist. Man hat sich daher geeinigt, unter Reduktion gegebenen Falls auch die Aufnahme von Wasserstoff, und unter Oxydation den Verlust an Wasserstoff zu verstehen. In solchem doppelten Sinne werden diese Ausdrücke auch weiter benutzt werden.

Die quantitative Zusammensetzung des Wassers. Die Seite 101 ff. geschilderten Versuche, welche die Zusammensetzung des Wassers aus Sauerstoff und Wasserstoff erweisen, können bei passender Ausgestaltung auch dazu dienen, die Verhältnisse dieser beiden Elemente zahlenmässig festzustellen. Und zwar entstehen hier zwei Fragen: die nach dem Verhältnis der Gewichte, und die nach dem Verhältnis der Volume von Sauerstoff und Wasserstoff.

Das Gewichtsverhältnis, dessen Kenntnis eine wichtige Angelegenheit der Chemie ist, wurde zuerst genauer (von Berzelius und Dulong 1819) auf folgende Weise gemessen. In einem Glasrohre befand sich eine gewogene Menge Kupferoxyd, d. h. einer Verbindung von Sauerstoff mit Kupfer. Über das Oxyd wurde unter Erhitzen reiner trockener Wasserstoff geleitet. Dadurch entstand Wasser, und im Rohre blieb Kupfer zurück, das seinerseits gewogen wurde. Das Wasser wurde sorgfältig gesammelt, indem seine letzten, dampfförmigen Anteile durch Chlorcalcium (S. 90) festgehalten wurden, und gleichfalls gewogen. Hieraus ergaben sich folgende Daten:

Das Gewicht des Sauerstoffs in dem entstandenen Wasser ist gleich dem Gewichtsverlust des Kupferoxyds, das seinen Sauerstoff hierfür hergegeben hatte. Das Gewicht des Wasserstoffs ist gleich dem Gewicht des entstandenen Wassers, vermindert um das Gewicht des darin enthaltenen Sauerstoffs, gemäss dem Gesetz von der Erhaltung des Gewichts. Daraus ergiebt sich das Verhältnis, in welchem sich beide Elemente zu Wasser vereinigen.

Diese Versuche sind in der Folge vielfach wiederholt und abgeändert worden. Sie haben auf folgendes Verhältnis geführt:

Sauerstoff	0·8881
Wasserstoff	0·1119

Zu der Zeit von Berzelius' und Dulongs Versuchen konnte man noch nicht hoffen, durch unmittelbare Wägung der Gase und des aus ihnen entstehenden Wassers eine genügende Genauigkeit zu erreichen,

da Gase von allen Stoffen wegen ihrer geringen Dichte am unsichersten zu wägen sind. In neuerer Zeit ist von Morley auch dieser Versuch in grossem Massstabe und mit ausgezeichneter Genauigkeit durchgeführt worden und hat ein Ergebnis geliefert, welches mit dem oben angeführten völlig übereinstimmt.

Das Volumverhältnis Sauerstoff-Wasserstoff. Aus dem bekannten Verhältnis der Gewichte, nach welchem Sauerstoff und Wasserstoff sich zu Wasser verbinden, ergiebt sich das der Volume, wenn man die Gewichte der Gase mit der Räumlichkeit multipliziert, oder mit ihren Dichten dividiert. Die Rechnung giebt folgendes:

1 g Wasserstoff hat im Normalzustande den Raum 11111 ccm;
0·1119 g also 1243 ccm,
1 g Sauerstoff hat im Normalzustande den Raum 699·84 ccm;
0·8881 g also 621 ccm.

Die beiden Zahlen 1243 und 621 ccm stehen aber genau im Verhältnis 2 : 1, d. h. zwei Raumteile Wasserstoff und ein Raumteil Sauerstoff treten zu einem Raumteil Wasser zusammen.

Es erhebt sich alsbald die Frage nach dem Raumverhältnis des entstehenden Wasserdampfes. Aus S. 128 ergiebt sich die Räumlichkeit des Wasserdampfes zu 1243; da die vorstehende Rechnung die Raumteile der Sauerstoff- und Wasserstoffmengen angiebt, die in 1 g Wasser enthalten sind, so zeigt es sich, dass das entstandene Wasser in Dampfgestalt genau denselben Raum einnimmt, welchen der dafür verbrauchte Wasserstoff vorher eingenommen hatte. In Summa stehen also die Raumverhältnisse wie folgt:

	zwei Raumteile Wasserstoff
und	ein Raumteil Sauerstoff
geben	zwei Raumteile Wasserdampf.

Diese Rechnung ist zunächst für den Normalzustand der drei gasförmigen Stoffe, d. h. für eine Atmosphäre Druck und 0° Temperatur durchgeführt worden. Da aber das Verhältnis der Räume zweier beliebiger Gasmengen immer dasselbe bleibt, wie man den gemeinsamen Druck und die gemeinsame Temperatur auch ändern mag, so gelten diese Beziehungen auch für alle anderen Drucke und Temperaturen, also allgemein.

Zerlegung des Wassers. Man kann sich von dem Vorhandensein dieser wichtigen Beziehung anschaulich überzeugen, wenn man das Wasser in seine Elemente zerlegt und deren Räume misst. Eine solche Zerlegung des Wassers erfolgt am leichtesten mit Hilfe des elektrischen Stromes. Leitet man einen solchen von genügender Spannung und Stärke durch Wasser, so entwickeln sich an den Stellen, an denen der Strom der Flüssigkeit zu- und abgeleitet wird, die beiden Bestandteile des Wassers in Gestalt farbloser Gase. Das eine von ihnen lässt sich leicht

als Sauerstoff erkennen, da es einen glimmenden Holzspan zum Brennen bringt. Das andere unterhält die Verbrennung nicht, lässt sich aber an der Luft entzünden und brennt mit blasser Flamme, ist also Wasserstoff.

Die Vorgänge bei der Zerlegung des Wassers durch den elektrischen Strom bestehen in folgenden Erscheinungen. Während bekanntlich durch Metalle der Strom geleitet wird, ohne dass eine andere Änderung im Leiter stattfindet, als dass sich dieser mehr oder weniger erwärmt, giebt es eine andere Klasse von Leitern, welche sich wesentlich anders verhalten. Zwar findet auch in ihnen eine Erwärmung statt, die vom Widerstande in ganz derselben Weise abhängt, wie bei den metallischen Leitern oder Leitern erster Klasse. Ausserdem haben aber die Leiter zweiter Klasse die Eigentümlichkeit, dass der Strom in ihnen nicht stattfinden kann, ohne dass sich gleichzeitig die Stoffe darin bewegen. Und zwar gehen gewisse Stoffe im Sinne des Stromes oder in der Richtung der Bewegung der positiven Elektrizität; andere gehen in entgegengesetzter Richtung. Beide Bewegungen finden immer gleichzeitig statt und sind nach der Entdeckung von Faraday (1833) der Stärke des Stromes, d. h. der durchgehenden Elektrizitätsmenge proportional.

Solange nun der Strom innerhalb des Leiters zweiter Klasse verläuft, bedingt dieser Umstand keinen merkbaren Unterschied gegen die Vorgänge, wie wir sie an den Leitern erster Klasse kennen. Sowie aber der Strom aus einem Leiter zweiter Klasse in einen erster Klasse tritt, in welchem er sich bewegt, ohne Stoffe mitzuführen, muss eine Anhäufung der mitgeführten Stoffe an den Grenzen der beiden Leiter stattfinden, und diese Stoffe scheiden sich aus.

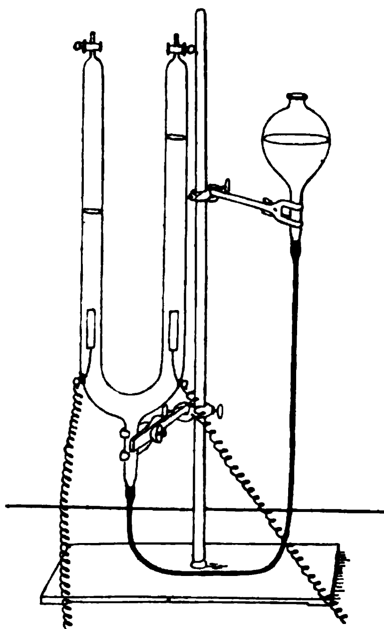
So wandert im Wasser der Wasserstoff mit der positiven Elektrizität, der Sauerstoff mit der negativen. Dort, wo die positive Elektrizität austritt, oder an der Kathode, erscheint daher Wasserstoff; dort wo er eintritt, oder wo die negative Elektrizität austritt, an der Anode, erscheint der Sauerstoff.

Um also die elektrische Zerlegung oder Elektrolyse des Wassers auszuführen, muss man Wasser zwischen zwei metallische Leiter bringen, welche den Durchgang des Stromes vermitteln. Je nach den Zwecken, die man verfolgt, sind die entsprechenden Apparate verschieden konstruiert. Einen Apparat, dessen Zweck nicht die möglichst vorteilhafte Elektrolyse, sondern eine bequeme Veranschaulichung der Vorgänge ist, stellt Fig. 56 dar.

Das Wasser[1]) befindet sich in einer U-Röhre, deren Schenkel ziemlich lang und oben durch Hähne verschlossen sind. Im unteren Teile der Röhre sind an eingeschmolzenen Drähten von Platin zwei Platten

[1]) Für die Ausführung des Versuches benutzt man nicht reines Wasser, sondern eine verdünnte Lösung von Schwefelsäure oder Natron. Die Gründe hierfür und die genauere Erörterung der elektrolytischen Vorgänge werden bei späterer Gelegenheit mitgeteilt werden.

von demselben Metall angebracht, durch welche der elektrische Strom in die Flüssigkeit geleitet wird. An diesen Platten entwickelt sich einerseits der Sauerstoff, andererseits der Wasserstoff, und die gebildeten Gase steigen in den Schenkeln auf und sammeln sich unter den Hähnen an. Die verdrängte Flüssigkeit begiebt sich durch ein drittes, unten angesetztes Rohr und einen Gummischlauch in ein seitliches Sammelgefäss, das man beliebig stellen kann. Man kann dann, nachdem man den Strom einige Zeit hat durchgehen lassen und eine genügende Menge Gas entwickelt ist, folgende Thatsachen erkennen.


Fig. 56.

Die entwickelten Gase nehmen nicht den gleichen Raum ein. Das eine erscheint vielmehr in grösserer Menge, und führt man eine Messung aus, so findet man den einen Raum doppelt so gross wie den anderen.

Die kleinere Gasmenge besteht aus Sauerstoff, der mittels des glimmenden Hölzchens erkannt werden kann.

Das andere, in doppeltem Volum erscheinende Gas lässt sich entzünden, brennt mit blasser Flamme und erweist sich bei eingehender Untersuchung als Wasserstoff.

Das Volumgesetz der Gasverbindungen. Angesichts des merkwürdig einfachen Verhältnisses, welches uns bei der Verbindung der Gase Wasserstoff und Sauerstoff eben entgegentrat, erhebt sich alsbald die Frage, ob wir es mit einem allgemeineren Gesetz zu thun haben. Nachdem die erste Beziehung von Gay-Lussac und Humboldt (1805) festgestellt worden war, hat der erstere sich die allgemeinere Frage alsbald gestellt und (1808) dahin beantwortet, dass alle Gase, welche sich untereinander chemisch umsetzen, dies nach ganzzahligen Verhältnissen ihrer Volume thun. Treten also beliebige Gase A_1, A_2, A_3, ... miteinander in chemische Wechselwirkung, und bilden die Gase B_1, B_2, B_3 ..., so können die Volume der miteinander reagierenden Gasmengen dargestellt werden durch die Gleichung

$$m_1 A_1 + m_2 A_2 + m_3 A_3 + \ldots = n_1 B_1 + n_2 B_2 + n_3 B_3 + \ldots$$

wo m_1, m_2, m_3 ... und n_1, n_2, n_3 ... ganze Zahlen, und zwar meist kleine ganze Zahlen sind.

Gase wirken also aufeinander nach einfachen rationalen Volumverhältnissen ein, und die entstehenden Gase zeigen gleichfalls einfache Volumverhältnisse zu den Ausgangsstoffen.

Denken wir uns eines der reagierenden Gase aus der Gesamtmenge fortgenommen, so wird dadurch das Verhältnis der anderen nicht geändert. Das ausgesprochene Gesetz muss also auch gelten, wenn einer oder einige der entstehenden Stoffe bei den Versuchstemperaturen nicht mehr Gasform haben, sondern sich fest oder flüssig abscheiden. Wir können daher den Satz dahin erweitern:

Erscheinen oder verschwinden bei irgend welchen chemischen Vorgängen mehrere Gase, so geschieht dies immer nach einfachen Volumverhältnissen.

Das Gesetz der Verbindungsgewichte. Mit den eben ausgesprochenen Gesetzen ist die Reihe der Schlüsse nicht erschöpft, die man aus dem Volumgesetz der Gasverbindungen ziehen kann. Offenbar ist es willkürlich, dass man das Gesetz nur auf solche Stoffe anwendet, die bei gewöhnlicher Temperatur gasförmig sind. Denn da alle Gase durch Änderung von Druck und Temperatur ihr Volum in gleichem Verhältnis ändern, so bleibt das Volumgesetz für beliebige (übereinstimmende) Drucke und Temperaturen gültig. Man kann sich demgemäss die Temperatur hoch und den Druck klein genug denken, dass alle Stoffe gasförmig sind; dann würde das Volumgesetz für alle chemischen Vorgänge Geltung haben.

Nun erscheint es als eine überflüssige Arbeit, Schlüsse für einen Zustand zu entwickeln, den man nicht experimentell herstellen kann, und der eben gezogene Schluss würde auch keine besondere Bedeutung haben, wenn man ihn nicht zu einer weiteren Folgerung verwerten könnte, die der Prüfung unmittelbar zugänglich ist.

Denken wir uns eine Anzahl gasförmiger Stoffe, alle bei gleichem Druck und gleicher Temperatur zu gleichen Volumen abgemessen. Wenn dann chemische Vorgänge zwischen irgend welchen dieser Stoffe ausgeführt werden, so werden die Mengen, welche miteinander reagieren, durch diese Volume dargestellt werden können, indem immer eine ganze Zahl solcher Volume von jedem Gase verbraucht werden, und auch wieder eine ganze Zahl solcher Volume neuer Stoffe entsteht.

Jedes dieser Volume stellt aber ein ganz bestimmtes Gewicht des betreffenden Stoffes dar, das der Gasdichte dieses Stoffes proportional ist. Daraus folgt:

Man kann für jeden gasförmigen Stoff ein bestimmtes Gewicht angeben, welches die Eigenschaft hat, dass die Gewichtsverhältnisse aller möglichen chemischen Verbindungen dieser Stoffe untereinander durch dieses bestimmte Gewicht oder ein rationales Vielfaches desselben dargestellt werden. Diese Zahl ist der Dichte des gasförmigen Stoffes proportional.

Da, wie eben entwickelt, eine Grenze der gasförmigen Stoffe nicht anzugeben ist, so muss man den Schluss auf alle Stoffe erweitern. Nennt

man das eben erwähnte bestimmte Gewicht das Verbindungsgewicht, so kann man den Satz aufstellen:

Jedem Stoff lässt sich ein Verbindungsgewicht zuschreiben. Alle chemischen Vorgänge zwischen den Stoffen erfolgen in Gewichtsverhältnissen, die durch die Verbindungsgewichte oder rationale Vielfache derselben dargestellt werden können.

Eine so ungeheure Erweiterung eines Gesetzes, das zunächst nur für die verhältnismässig geringe Zahl der Stoffe bewiesen worden ist, welche im gasförmigen Zustande vorkommen, erfordert natürlich eine eingehende Prüfung. Dieser Arbeit hatte sich vor allen Forschern Berzelius (1810 u. ff.) unterzogen. Das Ergebnis war, dass das Gesetz der Verbindungsgewichte in der That allgemeine Geltung hat. Es ist das quantitative Grundgesetz der Chemie, und die dadurch bestimmten Zahlen, die Verbindungsgewichte, sind die wahren Einheiten der chemischen Mathematik.

Es soll noch bemerkt werden, dass die Verbindungsgewichte Verhältniszahlen sind, da ja die Wahl der Volumeinheit, nach welcher die Gase verglichen wurden, willkürlich war. Die Frage nach der Einheit der Verbindungsgewichte, oder nach der willkürlichen Zahl, auf welche die anderen zu beziehen sind, kann erst etwas später eingehender erörtert werden. Hier genügt die Angabe, dass als solcher Bezugswert die Zahl 16 für Sauerstoff angenommen worden ist.

Ferner ist noch folgendes zu erwägen. Wir denken uns zunächst die Verbindungsgewichte der Elemente festgestellt. Nun können diese zu Verbindungen zusammentreten, die ihrerseits untereinander und mit anderen Elementen in Verbindung treten können. Es kommt also auch einem jeden zusammengesetzten Stoffe ein Verbindungsgewicht zu. Da das Gesetz der Gasvolumverhältnisse auch für die Verbindungen der letzteren Stoffe gilt, so muss auch wegen des Gesetzes von der Erhaltung des Gewichts ihr Verbindungsgewicht gleich der Summe der Verbindungsgewichte der Elemente, oder ein rationales Vielfaches davon sein. Es ist naturgemäss, die Werte der Verbindungsgewichte der zusammengesetzten Stoffe so zu wählen, dass sie nie kleiner, als die Summe der Verbindungsgewichte der Elemente ausfallen, so dass man nicht mit Bruchteilen der Verbindungsgewichte der Elemente zu rechnen hat.

Verbindungsgewicht des Wasserstoffs. Um für den Wasserstoff einen Wert zu wählen, kann man einfach das Verbindungsgewicht proportional der Gasdichte annehmen, so dass gleiche Volume der Gase auch gleiche Verbindungsgewichte enthalten. Dann wird nach dem Dichteverhältnis (S. 91) das Verbindungsgewicht des Wasserstoffs gleich 1·008 gesetzt werden müssen, wenn Sauerstoff gleich 16 ist.

Eine Schwierigkeit entsteht aber, wenn man das entstehende Produkt, das Wasser in Betracht zieht. Stellt man sich auf den Standpunkt, dass das Verbindungsgewicht der Gasdichte unmittelbar proportional sein soll, so ergiebt sich für das des Wassers nach den Zahlen von S. 128 der

Wert 9·008. Es würde also das Verbindungsgewicht des Wassers nicht gleich der Summe der Verbindungsgewichte seiner Elemente sein, sondern nur die Hälfte davon.

Es ist also nicht möglich, die Verbindungsgewichte den Gasdichten oder den Normalgewichten (S. 92) einfach proportional zu setzen, ohne auf Widersprüche zu geraten. Zur Beseitigung dieser Widersprüche sind im Laufe der Entwickelung der Chemie verschiedene Wege versucht worden; der jetzt allgemein angenommene ist folgender.

Man bestimmt die Verbindungsgewichte so, dass in den Normalgewichten immer eine ganze Zahl (kein Bruchteil) von Verbindungsgewichten vorkommt.

Setzt man das Normalgewicht des Sauerstoffgases wie geschehen gleich 32, das des Wasserstoffgases gleich 2·016, so muss das des Wasserdampfes gleich 18·016 gesetzt werden, wie sich aus den Dichteangaben von S. 128 ergiebt. Setzt man andererseits das Verbindungsgewicht des Sauerstoffs gleich 16, das des Wasserstoffs gleich 1·008, so kann man die eben ausgesprochene Forderung erfüllen. Im Normalgewicht des Sauerstoffgases sind dann zwei, in dem des Wasserstoffgases gleichfalls zwei Verbindungsgewichte der Elemente enthalten, während sich im Wasserdampf zwei Verbindungsgewichte Wasserstoff und eines Sauerstoff befinden, deren Summe gleich dem Verbindungsgewicht des Wassers ist. Bei diesem Stoffe fallen also Normalgewicht und Verbindungsgewicht zusammen.

Es hat sich ergeben, dass die eben getroffene Wahl auch für alle anderen Verbindungen ausreicht, in denen Wasserstoff oder Sauerstoff enthalten sind. Keiner von diesen zahllosen Stoffen hat ein Normalgewicht gezeigt, in welchem eine geringere Menge als 16 Teile Sauerstoff oder 1·008 Teile Wasserstoff vorkommt.

Die Verbindungsgewichte der Elemente. Indem man bestimmt, wieviel von jedem Elemente sich mit einem Verbindungsgewicht oder 16 Teilen Sauerstoff vereinigt, erhält man das Verbindungsgewicht dieses Elements.

Nun ist es allerdings nicht notwendig, anzunehmen, dass mit einem Verbindungsgewicht Sauerstoff sich immer auch nur ein Verbindungsgewicht der anderen Elemente vereinigt, sondern es können wie beim Wasserstoff Gründe auftreten, welche andere Annahmen als besser erscheinen lassen. Solche Gründe sind in der That zahlreich vorhanden; da sie aber erst aus der genaueren Kenntnis der chemischen Verhältnisse der Elemente hervorgehen, so muss ihre Erörterung verschoben werden, und die Ergebnisse sollen hier unmittelbar angegeben werden.

Ferner sind nicht alle anderen Elemente fähig, mit Sauerstoff Verbindungen zu geben, wenn dies auch bei den meisten der Fall ist; auch lassen sich die Sauerstoffverbindungen mancher Elemente nicht genau auf ihre Zusammensetzung untersuchen oder analysieren, so dass die Frage entsteht, wie man in diesen Fällen die Verbindungsgewichte bestimmt.

Hier gewährt die S. 147 gegebene Definition der Verbindungsgewichte Auskunft. Diese Zahlen gelten ja nicht nur für die Verbindungen mit Sauerstoff, sondern auch für alle Verbindungen der Elemente untereinander. Hat man also festgestellt, dass ein Element B sich mit Sauerstoff so vereinigt, dass auf 16 g Sauerstoff b g des Elements vorhanden sind, und bestimmt man für ein drittes Element C die Menge c, welche sich mit b g von B verbinden kann, so ist die Zahl c auch das Verbindungsgewicht des Elements C.

Allgemein: das Gewicht eines Elements, das sich mit dem auf Sauerstoff = 16 bezogenen Verbindungsgewicht eines anderen Elements verbinden kann, ist gleich dem Verbindungsgewicht jenes ersten Elements.

Offenbar kann man mittels dieses Satzes das Verbindungsgewicht eines und desselben Elements auf sehr verschiedene Weise und unter Vermittlung ganz verschiedener Elemente bestimmen. Dies ist in der That geschehen, und die auf solche verschiedene Weise bestimmten Verbindungsgewichte haben sich immer innerhalb der Versuchsfehler als gleich erwiesen. In diesen Untersuchungen liegt eine äusserst wichtige Bestätigung des Gesetzes der Verbindungsgewichte.

Die nachstehende Tabelle enthält ein Verzeichnis der Verbindungsgewichte der Elemente, soweit sie mit einiger Genauigkeit bekannt sind, und zwar so, dass die letzte Stelle um weniger als eine halbe Einheit fehlerhaft sein kann.

Tabelle der Verbindungsgewichte der Elemente.

1. Aluminium	A	= 27·1	22. Gold	Au	= 197·2
2. Antimon	Sb	= 120	23. Helium	He	= 4
3. Argon	A	= 39·9	24. Indium	In	= 114
4. Arsen	As	= 75·0	25. Iridium	Ir	= 193·0
5. Baryum	Ba	= 137·4	26. Jod	J	= 126·85
6. Beryllium	Be	= 9·1	27. Kalium	K	= 39·15
7. Blei	Pb	= 206·9	28. Kobalt	Co	= 59·0
8. Bor	B	= 11·0	29. Kohlenstoff	C	= 12·00
9. Brom	Br	= 79·96	30. Krypton	Kr	> 45
10. Cadmium	Cd	= 112	31. Kupfer	Cu	= 63·6
11. Calcium	Ca	= 40	32. Lanthan	La	= 138
12. Cäsium	Cs	= 133	33. Lithium	Li	= 7·03
13. Cerium	Ce	= 140	34. Magnesium	Mg	= 24·36
14. Chlor	Cl	= 35·45	35. Mangan	Mn	= 55·0
15. Chrom	Cr	= 52·1	36. Molybdän	Mo	= 96·0
16. Eisen	Fe	= 56·0	37. Natrium	Na	= 23·05
17. Erbium	Er	= 166	38. Neodym	Nd	= 143·6
18. Fluor	Fl	= 19·0	39. Neon	Ne	= 20
19. Gadolinium	Gd	= 156	40. Nickel	Ni	= 58·7
20. Gallium	Ga	= 70	41. Niobium	Nb	= 94·2
21. Germanium	Ge	= 72	42. Osmium	Os	= 191

43.	Palladium	Pd	= 106	60.	Tantal	Ta	= 183
44.	Phosphor	P	= 31·0	61.	Tellur	Te	= 127
45.	Platin	Pt	= 194.8	62.	Thallium	Tl	= 204·1
46.	Praseodym	Pr	= 140·5	63.	Thorium	Th	= 232·5
47.	Quecksilber	Hg	= 200·3	64.	Thulium	Tu	= 171
48.	Rhodium	Rh	= 103·0	65.	Titan	Ti	= 48·1
49.	Rubidium	Rb	= 85·4	66.	Uran	U	= 239·5
50.	Ruthenium	Ru	= 101·7	67.	Vanadin	Vd	= 51·2
51.	Samarium	Sa	= 150	68.	Wasserstoff	H	= 1·008
52.	Sauerstoff	O	= 16·00	69.	Wismut	Bi	= 208·5
53.	Scandium	Sc	= 44·1	70.	Wolfram	W	= 184
54.	Schwefel	S	= 32·06	71.	Xenon	X	> 65
55.	Selen	Se	= 79·1	72.	Ytterbium	Yb	= 173
56.	Silber	Ag	= 107·93	73.	Yttrium	Y	= 89
57.	Silicium	Si	= 28·4	74.	Zink	Zn	= 65·4
58.	Stickstoff	N	= 14·04	75.	Zinn	Sn	= 118·5
59.	Strontium	Sr	= 87·6	76.	Zirkonium	Zr	= 90·7

Ein Blick über die Tabelle lehrt, dass die Verbindungsgewichte in einem sehr weiten Umfange verschieden sind; sie gehen von rund 1 bis 240. Dazwischen sind sie ziemlich gleichförmig über die ganze Zahlenreihe ausgebreitet.

Es fällt ferner in der Tabelle auf, dass das Verbindungsgewicht des Wasserstoffs so nahe gleich der Einheit ist, ohne genau gleich Eins zu sein. Dies hat folgenden geschichtlichen Grund. Die Verbindungsgewichte waren anfangs so bestimmt worden, dass der Wasserstoff gleich Eins gesetzt war. Da aber nur die wenigsten Elemente Wasserstoffverbindungen zu bilden fähig sind, so musste man für die Bestimmung ihrer Verbindungsgewichte das eben geschilderte indirekte Verfahren anwenden. Dies geschah, indem man das Verbindungsgewicht des Sauerstoffs in Bezug auf Wasserstoff = 1 ermittelte, und nun auf die so gefundene Zahl für den Sauerstoff, die sich gleich 16·00 ergeben hatte, die anderen Elemente vermittelst ihrer Sauerstoffverbindungen bezog. Für solche Elemente, an denen Sauerstoffverbindungen nicht untersucht werden konnten, wurden Messungen unter Vermittelung von Elementen gemacht, deren Verbindungsgewicht in Bezug auf den Sauerstoff, nicht auf den Wasserstoff gemessen worden war. Der Sauerstoff war also die praktische Grundlage aller Verbindungsgewichte, und der Wasserstoff war nur formal dazu gewählt worden, weil sein Verbindungsgewicht das kleinste von allen ist.

Nun wurde aber in neuerer Zeit die Entdeckung gemacht, dass das Verhältnis 1 : 16·00 für Wasserstoff : Sauerstoff ziemlich falsch bestimmt worden war, und dass es thatsächlich 1·000 : 15·88 oder 1·008 : 16·00 ist. Man stand nun vor der Wahl, welche von diesen beiden Beziehungen man beibehalten sollte, und hat sich für die zweite entschieden. Der

wesentliche Grund war der, dass die Zahl 16 für den Sauerstoff thatsächlich immer die eigentliche Grundlage aller Bestimmungen und Rechnungen mit den Verbindungsgewichten gebildet hatte. Änderte man also die Zahl 16 in 15·88, so musste man alle hierauf bezogenen Zahlen ändern. Wurde dagegen für den Sauerstoff die Zahl 16 beibehalten, und nur die für Wasserstoff aus 1 in 1·008 geändert, so brauchte keine derartige Umrechnung der anderen Zahlen stattzufinden, da nur der Wert für den Wasserstoff selbst betroffen war. So ist denn für die Zukunft die Zahl 16 als Grundlage der Verbindungsgewichte der anderen Elemente angenommen worden.

Die Genauigkeit des Gesetzes der Verbindungsgewichte. Da das Gasgesetz nur ein Grenzgesetz ist (S. 93), und wir oben das Gesetz der Verbindungsgewichte auf jenes gestützt haben, so muss die Frage entstehen, welchen Genauigkeitsgrad dieses Gesetz hat, und ob es etwa gleichfalls nur als ein Grenzgesetz anzusehen ist.

Die Erfahrung hat gezeigt, dass das Gesetz der Verbindungsgewichte ebenso genau ist, wie das Gesetz von der Erhaltung des Gewichts, d. h. dass eine Grenze seiner Genauigkeit zur Zeit noch nicht gefunden worden ist.

Dies hängt mit mit dem Umstande zusammen, dass das Gesetz der Verbindungsgewichte gültig bleibt, ob wir mit Gasen oder Stoffen in beliebiger Formart zu thun haben. Die Ableitung des Gesetzes aus dem Gasvolumgesetz geschah der Anschaulichkeit wegen; seine thatsächliche Begründung ist aber auf dem Wege der chemischen Analyse durch Gewichtsbestimmung erfolgt.

Chemische Zeichen und Formeln. Da alle zusammengesetzten Stoffe sich als Verbindungen aus den Elementen darstellen lassen, so kann man ihre Zusammensetzung kurz kennzeichnen, wenn man die Elemente angiebt, aus denen sie entstehen. Diese Bezeichnung lässt sich sehr einfach gestalten, wenn man für die Elemente nicht die Namen selbst, sondern abgekürzte, leicht verständliche Zeichen anwendet.

Ein derartiges Verfahren ist fast so lange im Gebrauch, als chemische Schriften geschrieben worden sind, denn schon in den ältesten alchemistischen Aufzeichnungen sind die wichtigsten der vorkommenden Stoffe durch eigene Zeichen angegeben. Auch geht der Gebrauch einer solchen Zeichensprache durch die ganze Entwickelung der wissenschaftlichen Chemie. Eine dauernde Form haben diese sehr mannigfaltigen Versuche indessen erst gewonnen, nachdem das Gesetz der Verbindungsgewichte entdeckt war, und nachdem Berzelius einen überaus einfachen und zweckmässigen Vorschlag für die Feststellung der Zeichen gemacht hatte.

Während nämlich alle früheren Symbole mehr oder weniger willkürlich gewählt worden waren und dem Gedächtnis keinen Anhalt boten, leitete Berzelius dieselben aus dem Namen der Elemente selbst her, indem er dessen Anfangsbuchstaben als Zeichen für das Element einführte. Um

die sprachlichen Verschiedenheiten auszuschalten, legte er der Abkürzung den lateinischen oder griechischen Namen zu Grunde. In den häufigen Fällen, dass mehrere Elemente mit dem gleichen Buchstaben anfangen, wird noch ein zweiter, charakteristischer Buchstabe zu Hilfe genommen.

Auf diese Weise sind die Symbole entstanden, welche in der Tabelle S. 149 und 150 verzeichnet sind.

Während in früheren Zeiten solche Zeichen nur qualitative Bedeutung hatten, ermöglicht das Gesetz der Verbindungsgewichte, ihnen noch einen quantitativen Sinn zu geben. Dieser besteht darin, dass unter dem Zeichen jedes Elements ein Verbindungsgewicht desselben mit verstanden wird. Das Zeichen O des Sauerstoffs bedeutet daher nicht nur dieses Element, sondern 16 Gewichtsteile desselben.

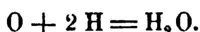
Da die Verbindungen zwischen den Elementen nur nach Massgabe der Verbindungsgewichte und ganzzahliger Vielfacher derselben stattfinden, so braucht man, um die qualitative und quantitative Zusammensetzung einer Verbindung anzugeben, nur die Zeichen der vorhandenen Elemente und die Faktoren hinzuschreiben, mit denen das Verbindungsgewicht eines jeden zu multiplizieren ist. Der Bequemlichkeit wegen hat man sich daran gewöhnt, die Faktoren an die Stelle des Exponenten oder des Index zum Elementenzeichen zu schreiben. Die Zusammensetzung des Wassers aus zwei Verbindungsgewichten Wasserstoff und einem Sauerstoff schreibt man daher in der Gestalt H^2O oder H_2O, indem man wie gewöhnlich den Faktor Eins fortlässt.

Diese Formel bringt zum Ausdruck, dass Wasser aus $2 \times 1{\cdot}008$ Gewichtsteilen Wasserstoff und $1 \times 16{\cdot}000$ Gewichtsteilen Sauerstoff entsteht, und nur diese und keine anderen Elemente enthält.

Bei Stoffen, deren Gasdichte und Normalgewicht man ermitteln kann, pflegt man ferner die Formeln so zu schreiben, dass sie ein Normalgewicht des bezeichneten Stoffes ausdrücken. Da grundsätzlich die Verbindungsgewichte der Elemente so gewählt sind, dass in einem Normalgewicht eine ganze Zahl von Verbindungsgewichten enthalten ist, lässt sich dies immer ausführen, ohne dass man Bruchteile eines Verbindungsgewichts anzuwenden braucht. Solche Formeln gestatten daher auch noch, die Gasdichte, der das Normalgewicht ja gleich ist, abzuleiten.

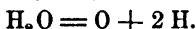
Chemische Gleichungen. Vermöge der Gesetze von der Erhaltung des Gewichts und von der Erhaltung der Art (S. 63) kann man chemische Vorgänge in Gestalt von Gleichungen schreiben, in denen die Stoffe durch ihre Zeichen dargestellt werden. Die beiden genannten Gesetze bedingen, dass erstens die auf den beiden Seiten einer chemischen Gleichung stehenden Gewichte übereinstimmen müssen, und dass auch zweitens sich auf jeder Seite der Gleichung dieselben Elemente in einer gleichen Anzahl von Verbindungsgewichten vorfinden müssen. Dagegen kann die Art, wie die Elemente miteinander verbunden sind, verschieden sein.

Die Bildung des Wassers aus Sauerstoffgas und Wasserstoffgas wird beispielsweise durch die nachstehende Gleichung ausgedrückt:



$$O + 2\,H = H_2O.$$

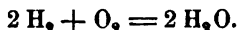
Es ist üblich, die Gleichungen so zu schreiben, dass die ursprünglichen Stoffe links stehen, und die durch den Vorgang gebildeten rechts. Da bei sehr hoher Temperatur das Wasser in seine Elemente zerfällt, so würde man diesen Vorgang umgekehrt schreiben



$$H_2O = O + 2\,H.$$

Wie man sieht, schreibt man, wenn mehrere Verbindungsgewichte der betrachteten Stoffe sich an der Reaktion beteiligen, die entsprechenden Faktoren vor die Formel, während die Faktoren der Elemente, die in einer Verbindung zu mehreren Verbindungsgewichten vorhanden sind (wie der Wasserstoff im Wasser), an Stelle des Index (S. 152) geschrieben werden.

Will man, was sehr häufig geschieht, durch die Formel gleichzeitig das Normalgewicht der bezeichneten Stoffe ausdrücken, so hat man die Gleichung meist etwas anders zu schreiben. Ein Normalgewicht Wasserstoff und Sauerstoff enthält je zwei Verbindungsgewichte der Elemente; wir haben demnach zu schreiben:



$$2\,H_2 + O_2 = 2\,H_2O.$$

Eine solche Gleichung lässt gemäss der Bedeutung des Normalgewichts gleichzeitig die Volumverhältnisse der beteiligten Gase erkennen; die vorliegende zeigt unmittelbar, dass ein Volum Sauerstoff und zwei Volume Wasserstoff zwei Volume Wasserdampf geben.

Die Formeln, welche Normalgewichte bedeuten, werden zur Zeit von denen, wo nur Verbindungsgewichte bezeichnet werden sollen, nicht durch irgend ein Zeichen unterschieden. Man muss dies eine Unvollkommenheit nennen. In diesem Buche werden im allgemeinen Normalgewichte geschrieben werden, wo solche bekannt sind.

Die Atomhypothese. Für die Darstellung der einfachen und umfassenden Gesetze, denen die Gewichts- und Volumverhältnisse der chemischen Verbindungen unterliegen, ist schon seit der Zeit ihrer ersten Entdeckung eine hypothetische Vorstellung im Gebrauch, welche eine sehr bequeme Veranschaulichung der thatsächlichen Beziehungen ermöglicht, und daher einen grossen Wert für Lehr- und Forschungszwecke besitzt. Aus diesem Grunde ist diese Hypothese der Sprache und Vorstellungsweise in der Chemie überall zu Grunde gelegt worden, so dass die Ergebnisse chemischer Forschung fast ausschliesslich in der entsprechenden Sprache mitgeteilt sind, und schon aus diesem Grunde die Kenntnis der Hypothese eine Notwendigkeit ist.

* Eine Hypothese ist im allgemeinen ein Hilfsmittel der Vorstellung. Von den Erscheinungen der Aussenwelt sind uns gewisse aus ununterbrochener Erfahrung so geläufig, dass wir die Zusammenhänge, die bei ihnen bestehen, mit grosser Sicherheit handhaben. Finden wir

nun eine neue, ungeläufige Klasse von Erscheinungen, so suchen wir unwillkürlich unter den bekannten nach ähnlichen. Ist es uns gelungen, eine solche Ähnlichkeit aufzufinden, so gewinnen wir zwei Vorteile. Einmal ist die Einprägung der neuen Thatsachen in das Gedächtnis durch die Benutzung der Ähnlichkeit ungemein erleichtert. Andererseits gewährt die Ähnlichkeit ein Mittel, wahrscheinliche Vermuthungen über das Verhalten der neuen Erscheinungen unter Umständen aufzustellen, unter denen man sie noch gar nicht untersucht hatte.

*Eine solche ähnliche und wohlbekannte Erscheinungsgruppe bildet der weniger bekannten gegenüber die Grundlage der Hypothese. Da von allen Erscheinungen uns die mechanischen am geläufigsten zu sein pflegen, so sind bei weitem die meisten Hypothesen mechanische Analogien nichtmechanischer Erscheinungen.

*Auch die hier vorliegende Hypothese hat denselben Charakter. Die Eigentümlichkeiten der Gewichtsverhältnisse chemischer Vorgänge „erklärt" man durch eine bestimmte Annahme über die mechanische Beschaffenheit der Stoffe.

Diese Annahme besteht darin, dass man alle Stoffe aus kleinsten Teilchen oder Atomen zusammengesetzt ansieht. Die Atome jedes elementaren Stoffes sind unter sich gleich und einfach, und von den Atomen jedes anderen Elements verschieden. Die Atome einer chemischen Verbindung sind unter sich gleich, sie sind aber aus den Atomen der Elemente zusammengesetzt, durch deren Wechselwirkung sie entsteht.

Aus diesen Annahmen ergeben sich die chemischen Verbindungsgesetze unmittelbar. Die angenommene Gleichheit der Atome oder Atomgruppen, welche einen bestimmten Stoff bilden, veranschaulicht den Satz von der Bestimmtheit der Eigenschaften jedes Stoffes. Die Annahme der Wesensverschiedenheit der Atome der verschiedenen Elemente veranschaulicht die Nichtumwandelbarkeit der Elemente ineinander, und die Annahme, dass die Atome der Elemente in den Verbindungen erhalten bleiben und sich nur anders zusammen gruppieren, um je ein Atom der Verbindung zu bilden, veranschaulicht das Gesetz vom Zusammenhange der Abkömmlinge jedes Elements.

Auch die quantitativen Verbindungsgesetze finden ihre Veranschaulichung auf dem gleichen Boden. Da alle Atome eines bestimmten Elementes unter sich gleich sein sollen, so ist die Gleichheit auch für das Gewicht jedes Atoms anzunehmen. Wenn daher zwei oder mehr verschiedene Atome sich in bestimmter Weise zu einer Verbindung vereinigen, so sind durch die Zahl und Art der Elementaratome auch die Gewichtsverhältnisse festgelegt, in denen die Verbindung sich bildet. Da schliesslich alle Verbindungen als Zusammenlagerungen der entsprechenden Elementaratome angesehen werden, so müssen die Gewichtsverhältnisse derselben allgemein durch die Zahlen dargestellt werden, die sich aus dem Gewicht jeder Art Atome, multipliziert mit deren Anzahl, ergeben. Das Verbindungsgewicht eines Elementes nimmt in diesem Bilde

daher die Bedeutung des Gewichts eines Atoms an, und die Bezeichnung Atomgewicht statt Verbindungsgewicht ist allgemein verbreitet.

* In dem hier angegebenen Umfange hat die Atomhypothese sich als ein überaus nützliches Hilfsmittel der Lehre und Forschung erwiesen, da sie die Auffassung und den Gebrauch der allgemeinen Gesetze sehr erleichtert. Man darf sich durch diese Übereinstimmung zwischen Bild und Wirklichkeit aber nicht verleiten lassen, beide zu verwechseln. Die Verhältnisse der chemischen Vorgänge sind in dem bisher behandelten Umfange so, als wären die Stoffe aus Atomen in dem dargelegten Sinne zusammengesetzt. Daraus folgt bestenfalls die Möglichkeit, dass sie es wirklich sind, nicht aber die Sicherheit. Denn es kann nicht bewiesen werden, dass nicht durch eine ganz andere Annahme in gleicher Vollständigkeit die Gesetze der chemischen Verbindung abgeleitet werden können.

* Man wird also den Nutzen der Atomhypothese sich nicht zu versagen brauchen, wenn man sich gegenwärtig hält, dass sie eine Veranschaulichung der thatsächlichen Verhältnisse unter einem zweckmässigen und leicht zu handhabenden Bilde ist, aber keineswegs für die wirklichen Verhältnisse substituiert werden darf. Man muss immer darauf gefasst sein, dass die Wirklichkeit früher oder später einmal sich anders verhalten wird, als das Bild erwarten lässt.

* Insbesondere darf man nicht, wenn irgend eine andere wohlbegründete Betrachtung auf einen Widerspruch mit der Atomhypothese führt, diese Betrachtung darum als falsch ansehen. Die Schuld kann ganz wohl an der Hypothese liegen.

Die Aufstellung der Atomhypothese in dem hier entwickelten Sinne ist im Jahre 1805 durch J. Dalton erfolgt; die Prüfung ihrer wichtigsten Konsequenz, des Gesetzes der Verbindungsgewichte, ist von Berzelius (S. 147) ausgeführt worden. Durch die vollkommene Übereinstimmung derselben mit der Erfahrung hat die Atomhypothese ein grosses Ansehen und eine allgemeine Anwendung erlangt, so dass sie noch gegenwärtig in der Chemie nahezu ausschliesslich herrscht.

Auch in diesem Buche soll von diesem allgemeinen Gebrauche nicht wesentlich abgewichen werden. Doch läge es sicher im Interesse der Wissenschaft, wenn in dieser Beziehung eine grössere Vorsicht beobachtet würde, und deshalb ist hier Wert darauf gelegt worden, die Ausdrucksformen der Atomhypothese so sparsam anzuwenden, als es der heutige Sprachgebrauch nur gestattet.

Die Molekularhypothese. Ebenso wie die Gewichtsgesetze bei chemischen Vorgängen haben die Volumgesetze bei der Wechselwirkung gasförmiger Stoffe Anlass zu mechanischen Hypothesen gegeben, die eine ähnliche, wenn auch nicht so bedeutsame Rolle in der Entwickelung der Chemie gespielt haben, wie die Atomhypothese.

Da die Gase sich nach gleichen oder multiplen Volumen verbinden, so ist die nächstliegende Annahme die, dass in gleichen Volumen der

verschiedenen elementaren Gase gleich viel Atome enthalten seien. In der That ist anfänglich diese Annahme gemacht worden.

Mit ihr lässt sich aber nicht in Übereinstimmung bringen, dass zwei Volume Wasserstoff und ein Volum Sauerstoff zwei Volume Wasserdampf geben. Denn sei die Zahl der Atome in der Volumeinheit gleich N, und nimmt man sachgemäss an, dass auch für den Wasserdampf das gleiche Gesetz gelten soll, so müssten aus N Sauerstoffatomen und 2 N Wasserstoffatomen 2 N Wasseratome entstehen, d. h. in jedem Wasseratom müsste ein halbes Atom Sauerstoff enthalten sein.

Dies ist nicht die einzige Schwierigkeit dieser Art; vielmehr treten ähnliche fast in jedem Falle der Verbindung zwischen gasförmigen Stoffen auf.

Um den Widerspruch zu vermeiden, ist man daher genötigt gewesen, zwischen den Atomen und den kleinsten Teilchen der Gase zu unterscheiden. Nimmt man an, dass die letzteren, die man Molekeln oder Moleküle nennt, aus mehreren Atomen zusammengesetzt sind, so kann man die Volumverhältnisse der Gase befriedigend darstellen.

Die Betrachtung aller bekannten Fälle hat ergeben, dass man hier mit einer sehr einfachen Annahme ausreicht. Wenn man in den elementaren Gasen, z. B. im Sauerstoff und Wasserstoff, die Molekeln aus je zwei Atomen gebildet ansieht, so kann man bereits den Widerspruch vermeiden. Bei anderen Elementen sind zum Teil andere Annahmen nötig, auf die seinerzeit eingegangen werden wird.

Nach dieser Annahme sind in gleichen Volumen der verschiedenen Gase nicht gleich viel Atome, sondern gleich viel Molekeln enthalten. Bestehen, wie erwähnt, die Molekeln des Sauerstoffs und Wasserstoffs aus je zwei Atomen, und ist N die Zahl der Molekeln (nicht der Atome) in der Volumeinheit, so ergiebt sich folgende Rechnung.

Ein Volum Sauerstoff enthält N Molekeln, also 2 N Atome. Es bildet mit zwei Volumen Wasserstoff (= 4 N Atomen) zwei Volume Wasserdampf, in denen also 2 N Molekeln Wasser enthalten sein müssen. Nimmt man an, dass jede Wassermolekel aus einem Atom Sauerstoff und zwei Atomen Wasserstoff besteht, so lassen sich aus den vorhandenen Atomen gerade 2 N Molekeln Wasserdampf bilden, und die thatsächlichen Verhältnisse finden eine richtige Darstellung.

Die Molekularhypothese steht zu dem früher auf Grund des Gesetzes von Gay-Lussac eingeführten Begriff des Normalgewichts (S. 92 und 148) in demselben Verhältnis, wie die Atomhypothese zu dem Begriff des Verbindungsgewichts, und das Normalgewicht erscheint im Lichte der Hypothese als das relative Gewicht einer Molekel oder das Molekulargewicht. Denn wenn in gleichen Volumen der verschiedenen Gase gleich viel Molekeln angenommen werden, so müssen die Gewichte der verschiedenen Molekeln sich verhalten, wie die Gewichte gleicher Gasvolume, d. h. wie die Gasdichten oder die Normalgewichte.

Die Forderung, dass die Normalgewichte sich durch ganze Werte der Verbindungsgewichte ausdrücken lassen sollen, gewinnt die anschauliche Gestalt, dass in den Molekeln keine Bruchteile von Atomen anzunehmen sind.

Der Name Molekulargewicht ist für den früher entwickelten Begriff des Normalgewichts in allgemeinem Gebrauch. Er lässt sich auch unabhängig von der ihm zu Grunde liegenden Hypothese benutzen, wenn man sich gegenwärtig hält, dass er ein thatsächliches Verhältnis, nämlich die Gasdichte ausdrückt.

* Die eben entwickelte Hypothese ist fast gleichzeitig im Jahre 1811 und 1812 von Avogadro und Ampère aufgestellt worden. Die Annahme, dass in gleichen Gasvolumen gleich viele Molekeln enthalten seien, wird zuweilen das Gesetz von Avogadro genannt. Dies ist irreführend, da eine Hypothese nie ein Gesetz sein kann. Sie kann das Postulat von Avogadro genannt werden. Das Gesetz, welches diesen Betrachtungen zu Grunde liegt, ist das von Gay-Lussac entdeckte der rationalen Volumverhältnisse bei den Reaktionen zwischen Gasen.

Die Einwirkung des Natriums auf Wasser. Von den Veränderungen, die sich bei der Wechselwirkung zwischen Wasser und Natrium (S. 86) vollziehen, ist bisher nur die Entwickelung von Wasserstoff aus dem Wasser betrachtet worden. Es soll nun zu der Untersuchung der anderen Produkte übergegangen werden.

Zunächst erscheint das Wasser, welches zu der Reaktion gedient hatte, äusserlich unverändert; das aus dem Natrium entstandene Produkt muss also in Wasser löslich sein und eine farblose Lösung geben. Dass etwas Neues vorhanden ist, ergiebt sich aber aus dem Geschmack des Wassers, welcher unangenehm seifenartig ist, und aus seiner Fähigkeit, Wirkungen auszuüben, die dem Wasser nicht zukommen. Eine der auffallendsten dieser Wirkungen ist die Veränderung gewisser Farbstoffe. Ein mit Lackmus (einem aus Flechten gezogenen Farbstoffe) violett gefärbtes Papier wird durch Benetzung mit der entstandenen Flüssigkeit alsbald blau. Ein farbloses Papier, das den künstlichen Farbstoff Phenolphtaleïn enthält und von den Elektrotechnikern als „Polreagenspapier“ zur Ermittelung der Richtung des elektrischen Stromes in einer Leitung benutzt wird, färbt sich purpurrot, und ein mit dem gelben Pflanzenfarbstoff Curcuma gefärbtes Papier wird rotbraun.

Was bei diesen Veränderungen vor sich geht, wird erst später erklärt werden können; zunächst dienen sie uns als ein Erkennungszeichen für den entstandenen Stoff.

Um diesen in reinem Zustande zu gewinnen, muss man das Wasser, in dem er aufgelöst ist, entfernen. Dies geschieht, indem man die Lösung bis zum Sieden erwärmt; das Wasser geht dann in Dampfgestalt über und entweicht, während der gelöste Stoff, welcher nicht flüchtig ist, zurückbleibt.

Man nennt dies Verfahren, welches allgemein zur Gewinnung der in Lösungen vorhandenen Stoffe benutzt wird, wenn diese nicht oder nur wenig flüchtig sind, Abdampfen. Je nach dem Umfange, in welchem die Operation ausgeführt wird, sind die dazu benutzten Apparate verschieden; sie stimmen aber alle darin überein, dass sie eine Gestalt haben, durch welche die Oberfläche der verdampfenden Flüssigkeit so gross als möglich erhalten wird. Denn die Geschwindigkeit der Abdampfung oder die in der Zeiteinheit verdampfende Flüssigkeitsmenge wächst unter sonst gleichen Umständen proportional der verdampfenden Oberfläche.

Natron. Beim Abdampfen der durch die Einwirkung des Natriums auf das Wasser entstandenen Lösung gewinnt man einen weissen Stoff, der bei gewöhnlicher Temperatur fest ist, aber leicht schmilzt und sich in wenig Wasser unter Erhitzung wieder auflöst Es ist derselbe Stoff, welcher für den S. 38 beschriebenen Verbrennungsversuch zum Auffangen der gas- und dampfförmigen Verbrennungsprodukte gedient hat. Wird ein wenig von diesem Stoff in Wasser aufgelöst, so zeigt die Flüssigkeit alle die Farbreaktionen der durch Einwirkung von Natrium auf Wasser entstandenen Lösung.

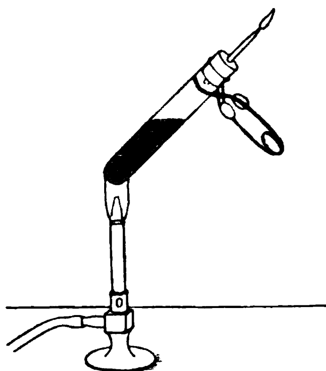


Fig. 57.

Dass dieser Stoff, ausser dem Natrium, Sauerstoff enthalten muss, geht daraus hervor, dass er unter Wasserstoffentwickelung aus Wasser und Natrium entstanden ist; in ihm muss sich der Sauerstoff vorfinden, der vorher mit dem entwickelten Wasserstoff verbunden war. Das Produkt braucht aber nicht aus Natrium und Sauerstoff allein zu bestehen: es kann noch Wasserstoff aus dem Wasser enthalten.

Dass es in der That noch Wasserstoff enthält, geht aus folgendem Versuch hervor. Mischt man etwas von dem Stoffe mit feingepulvertem Eisen, und erhitzt das Gemenge in einem Röhrchen aus widerstandsfähigem Glase, das mit einem Stopfen verschlossen ist, durch den ein ausgezogenes Glasröhrchen geht, Fig. 57, so entweicht aus der Öffnung bald ein Gas, das man entzünden kann, und das sich durch den Beschlag von Wassertröpfchen an einem darübergehaltenen kalten Glase alsbald als Wasserstoff erkennen lässt[1]). Da das Eisen als ein „Element" keinen Wasserstoff enthält, so muss dieser aus unserem Stoffe stammen.

Die genauere Analyse ergiebt, dass das Produkt aus Natrium, Wasserstoff und Sauerstoff in den Gewichtsverhältnissen 23·05 : 1·01 : 16·00

---

[1]) Die Flamme des Wasserstoffs ist meist gelb gefärbt, und zwar aus denselben Gründen, die S. 87 angegeben sind.

besteht. Es enthält also gleiche Verbindungsgewichte Wasserstoff und Sauerstoff. Das Verbindungsgewicht des Natriums ist gleich 23·05 gefunden worden; da das chemische Zeichen des Natriums Na ist, so ergiebt sich die Formel NaOH für die Verbindung. In der chemischen Sprache wird sie Natriumhydroxyd oder kurz Natron genannt.

Der Name Natriumhydroxyd soll darauf hindeuten, dass ausser dem Sauerstoff noch Wasserstoff, Hydrogenium, in der Verbindung enthalten ist. Der Name Natron oder in älterer Form Natrum stammt aus dem Hebräischen und rührt aus der Zeit her, wo man diesen Stoff noch als ein Element ansah.

Verbindungen, die nach Art des Natriumhydroxyds zusammengesetzt sind, d. h. neben Metall gleiche Verbindungsgewichte Sauerstoff und Wasserstoff enthalten, kommen sehr zahlreich vor, denn fast jedes Metall vermag derartige Verbindungen zu bilden. Sie besitzen gewisse übereinstimmende Eigenschaften infolge ihres gemeinsamen Gehaltes an diesen Elementen, so dass es sich als zweckmässig erwiesen hat, sie mit einem besonderen Gattungsnamen zu belegen und auch die Gruppe OH besonders zu benennen. Man nennt erstere Metallverbindungen Basen, und die Gruppe OH nennt man Hydroxyl. Basen sind demnach Verbindungen von Metallen mit Hydroxyl.

Nicht alle Metalle verbinden sich so mit Hydroxyl, dass auf ein Verbindungsgewicht des Metalls auch ein Hydroxyl vorhanden ist. Vielmehr haben andere Gründe oft dazu geführt, die Verbindungsgewichte der Metalle so anzunehmen, dass zwei, drei, auch vier Hydroxylgruppen mit einem Verbindungsgewicht des Metalls vereinigt sind. Die entsprechenden Hydroxyde oder Basen haben dann die Formeln $M(OH)_2$, $M(OH)_3$, $M(OH)_4$, wo M das Zeichen des Metalls ist. Man nennt diese Metalle und auch die aus ihnen entstehenden Basen demgemäss zwei-, drei- oder vierwertig.

Die Basen verhalten sich alle, soweit sie in Wasser löslich sind, den Farbstoffen gegenüber ebenso, wie das Natron. Diese Reaktionen kommen also nicht den verschiedenen Metallen zu, aus denen die Basen entstanden sind, sondern dem gemeinsamen Bestandteil Hydroxyl.

Zerfliessliche Stoffe. Beim Eindampfen der Lösungen von Natron zeigt sich, dass die letzten Anteile Wasser schwer zu entfernen sind, da der Dampfdruck der wasserarmen Lösungen sehr viel kleiner ist, als der des reinen Wassers.

Umgekehrt hat das vom Wasser befreite Natron die Eigenschaft, an der Luft feucht zu werden, indem es den darin vorhandenen Wasserdampf (S. 128) auf sich verdichtet, und schliesslich soviel Wasser aufnimmt, dass es zu einer Lösung zerfliesst. Man nennt daher das Natron einen zerfliesslichen Stoff.

Das Zerfliessen ist nicht eine ausschliessliche Eigenschaft des Natrons, sondern kommt vielen leicht löslichen Stoffen zu. Die Bedingung dafür ist, dass eine Lösung entsteht, welche einen kleineren Dampfdruck

des Wassers hat, als der mittlere Dampfdruck in der Luft beträgt. Ein solcher Stoff entzieht der feuchten Luft so lange Wasser, bis deren Dampfdruck dem der entstandenen Lösung gleich geworden ist. Wird die Luft erneuert, wie beim Liegen der Stoffe in offenen Gefässen, so endet der Vorgang erst, nachdem eine Lösung entstanden ist, deren Dampfdruck gleich dem der Luft ist.

Da die Luft durchschnittlich zu 60 bis 70 Prozent mit Wasserdampf gesättigt ist, so werden alle Stoffe zerfliesslich sein, welche Lösungen bilden können, deren Dampfdruck weniger als 0·6 von dem des Wassers bei gleicher Temperatur beträgt.

Achtes Kapitel.

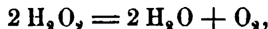
Wasserstoffperoxyd.

Wasserstoffperoxyd. Durch Reaktionen, deren Einzelheiten erst später verstanden werden können, gelingt es, eine zweite Verbindung von Wasserstoff und Sauerstoff herzustellen, welche eine andere Zusammensetzung und wesentlich andere Eigenschaften hat, als das Wasser.

Man nennt sie Wasserstoffperoxyd und drückt dadurch aus, dass sie mehr Sauerstoff enthält, als das Wasser, welches Wasserstoffoxyd heissen müsste.

Die Zusammensetzung des Wasserstoffperoxyds wird durch die Formel H_2O_2 angegeben. Diese besagt, dass in der neuen Verbindung doppelt so viel Sauerstoff auf dieselbe Menge Wasserstoff enthalten ist, als im Wasser. In Zahlen lehrt die Formel, dass die Verbindung dem Gewichte nach aus $2 \times 1{\cdot}008$ Wasserstoff und $2 \times 16{\cdot}00$ Sauerstoff zusammengesetzt ist; ihr Normal- oder Molekulargewicht beträgt daher 34·016. Dividiert man diese Zahl in die vorhandenen Gewichtsmengen Sauerstoff und Wasserstoff, und multipliziert mit 100, so erhält man die prozentische Zusammensetzung des Wasserstoffperoxyds, welche 94·1 % Sauerstoff und 5·9 % Wasserstoff ergiebt.

Wasserstoffperoxyd ist eine dickliche Flüssigkeit von der Dichte 1·5, welche farblos erscheint. Sie ist sehr schwer ganz rein darzustellen, und zersetzt sich, wenn man sie erhalten hat, leicht von selbst, so dass sie immer nur eine ganz vorübergehende Existenz hat. Die Zersetzung erfolgt nach der Formel



$$2\,H_2O_2 = 2\,H_2O + O_2,$$

d. h. der Stoff zerfällt in Wasser und Sauerstoffgas.

Wegen der grossen Zersetzlichkeit wird das Wasserstoffperoxyd meist im Zustande einer verdünnten Lösung hergestellt und benutzt, wo es viel beständiger ist. Da es sich in allen Verhältnissen in Wasser löst, so kann man Lösungen von jedem beliebigen Gehalt herstellen, und man pflegt diesen Gehalt durch die Zahl der Raumteile Sauerstoff

anzugeben, die aus einem Raumteil der Lösung bei der Zersetzung des Peroxyds entwickelt werden kann. Da 2×34 g Peroxyd 32 g Sauerstoff entwickeln, welche unter gewöhnlichen Umständen einen Raum von 24 l einnehmen (S. 92), so folgt, dass jedes Gramm Peroxyd 353 ccm Sauerstoff entwickelt. Eine einprozentige Lösung, die also 1 g in 100 ccm enthält, entwickelt demnach ihr 3·53-faches Volum Sauerstoff, und die gewöhnlich benutzte Lösung von 10 Volum Sauerstoff enthält daher etwas mehr als 3% Peroxyd.

Diese Lösung sieht wie Wasser aus, schmeckt aber eigentümlich schrumpfend. Einen bestimmten Geruch zeigt sie nicht. Sie entwickelt langsam Sauerstoff, so dass man sie nicht in völlig verschlossenen Gefässen aufbewahren darf, da diese sonst leicht gesprengt würden. Die Zersetzung ist in der Kälte viel geringer, als in der Wärme, und wird ausserdem sehr stark durch die Gegenwart anderer Stoffe beeinflusst. In einer Lösung, die ein wenig von irgend einer Säure oder etwas Weingeist enthält, lässt sich das Peroxyd am besten aufbewahren.

Wasserstoffperoxyd als Oxydationsmittel. Die Leichtigkeit, mit der sich das Peroxyd in Wasser und Sauerstoff spaltet, macht sich auch solchen Stoffen gegenüber geltend, welche im stande sind, sich mit Sauerstoff chemisch zu verbinden. Wasserstoffperoxyd ist daher ein Oxydationsmittel. Da sich gasförmiger Sauerstoff freiwillig aus dem Peroxyd bildet, und der umgekehrte Vorgang nicht messbar stattfindet, so muss man schliessen, dass das Peroxyd ein stärkeres Oxydationsmittel ist, als gasförmiger Sauerstoff, d. h. dass das Peroxyd noch an solche Stoffe Sauerstoff abgeben kann, welche nicht fähig sind, mit Sauerstoffgas Verbindungen zu bilden. Dieser Schluss beruht auf folgenden Gründen.

Es lässt sich allgemein beweisen, dass man die Wirkung jedes Oxydationsmittels theoretisch ersetzen kann durch die Wirkung von Sauerstoffgas, das man auf einen passenden Druck gebracht hat. Den stärksten Oxydationsmitteln entspricht der stärkste Druck des Sauerstoffs und umgekehrt. Denkt man sich für jedes Oxydationsmittel diesen Druck bestimmt (was auf Umwegen im allgemeinen möglich ist), so kann man alle in eine Reihe nach abnehmendem Drucke ordnen, und man kann behaupten, dass man zwar mit jedem höheren Oxydationsmittel jedes niedere aus Sauerstoff und dem anderen Bestandteil herstellen kann, nicht aber umgekehrt, ebenso wie der Druck des Sauerstoffs sich freiwillig nur vermindern, nicht aber vermehren kann. Da man Sauerstoffgas selbst aus Wasserstoffperoxyd herstellen kann, nicht aber umgekehrt, so muss das Peroxyd das höhere Oxydationsmittel sein[1]).

[1]) Bei der Anwendung dieser Überlegung muss man wissen, dass die Stelle eines Oxydationsmittels in dem Falle, dass es sich im Zustande der Lösung befindet, von der Konzentration dieser Lösung abhängt, und um so niedriger wird, je verdünnter man die Lösung macht. Dieselbe Rolle spielt

Das Normalgewicht des Wasserstoffperoxyds. Die Formel des Wasserstoffperoxyds ist H_2O_2 geschrieben worden, obwohl sie einfacher HO hätte geschrieben werden können. Wegen der grossen Zersetzlichkeit des reinen Peroxyds hat man seine Dampfdichte bisher nicht gemessen, und es entsteht daher die Frage, worauf diese Schreibweise begründet ist.

Die Antwort ist, dass man die Normalgewichte der Stoffe nicht nur aus ihrer Gasdichte bestimmen kann, sondern auch aus ihrem Verhalten in Lösung. S. 123 ist mitgeteilt worden, dass alle gelösten Stoffe den Gefrierpunkt des Wassers (und jedes anderen Lösungsmittels) proportional der Konzentration erniedrigen, und dass ein gleiches Gesetz für die Verminderung des Dampfdruckes (bez. die Erhöhung des Siedepunktes) gilt.

Man wird nun zu der Frage geführt: welche Mengen der verschiedenen Stoffe gehören dazu, um gleiche Erniedrigungen des Gefrierpunktes zu bewirken? Die Antwort, welche der Versuch hierauf gegeben hat, ist sehr merkwürdig: Stoffmengen, welche gleiche Gefrierpunktserniedrigungen hervorbringen, stehen im Verhältnis der Normalgewichte.

Wendet man die früher (S. 140) durchgeführte Betrachtung auf den Fall der Verminderung des Dampfdruckes an, so muss man ferner aussprechen, dass Stoffe, welche gleiche Verminderung des Dampfdruckes bewirken, gleichfalls im Verhältnis der Normalgewichte stehen.

Proportional der Verminderung des Dampfdruckes ist die Erhöhung des Siedepunktes. Man kann also weiter den Satz aussprechen, dass solche Mengen verschiedener Stoffe, welche den Siedepunkt des Lösungsmittels um gleich viel erhöhen, im Verhältnis der Normalgewichte stehen.

Diese Gesetze sind dadurch besonders wichtig, dass sie gestatten, Normal- oder Molekulargewichte auch an solchen Stoffen zu bestimmen, die man im Dampfzustande nicht untersuchen kann, sei es, weil ihr Dampfdruck bei den erreichbaren Temperaturen noch keinen messbaren Wert hat, sei es, dass sie sich beim Versuch, sie zu verdampfen, zersetzen. Durch Versuche an Stoffen, deren Normalgewicht durch Dampfdichtebestimmungen festgestellt worden war, hat man sich von der Allgemeinheit der eben ausgesprochenen Gesetze überzeugen können, so dass man sie mit Sicherheit auch in solchen Fällen anwenden kann, in denen diese Kontrolle nicht möglich ist.

---

der Druck bei Gasen, wie ja schon aus dem Gesagten hervorgeht. Für feste Stoffe und unvermischte Flüssigkeiten ist dagegen die Stelle in der Reihe bestimmt und erleidet nur durch die Änderung der Temperatur eine Verschiebung, die von Fall zu Fall verschieden ist.

Auch von theoretischer Seite sind diese Gesetze gesichert, und es sind die allgemeinen Bedingungen ihrer Gültigkeit festgestellt worden. Auf diese Fragen soll indessen hier noch nicht eingegangen werden, da die erfahrungsmässige Kenntnis für die Anwendungen zunächst ausreicht.

* Um eines dieser Verfahren, z. B. das der Erniedrigung des Gefrierpunktes, zur Bestimmung des Normalgewichts eines neuen Stoffes anzuwenden, verfährt man so, dass man zuerst bestimmt, welche Erniedrigung durch die Lösung eines Stoffes bewirkt wird, dessen Normalgewicht man kennt. Bestimmt man weiter, welche Menge des neuen Stoffes die gleiche Erniedrigung hervorbringt, so stehen diese Gewichte der beiden Stoffe im Verhältnis ihrer Normalgewichte, und das des neuen Stoffes ergiebt sich durch eine einfache Proportionsrechnung.

* So ist festgestellt worden, dass, wenn man ein Mol (das in Grammen ausgedrückte Normal- oder Molekulargewicht eines Stoffes soll fortab ein Mol heissen) irgend eines Stoffes in einem Liter oder 1000 g Wasser auflöst, die entstehende Lösung bei $-1{\cdot}850^0$ gefriert. Lösen wir g Gramm des neuen Stoffes in G Gramm Wasser auf, und beobachten an der Lösung die Erniedrigung e des Gefrierpunktes, so können wir folgende Rechnung anstellen. Die in 1000 Gramm Wasser gelöste Menge des neuen Stoffes ist 1000 g/G; diese hat die Erniedrigung e hervorgebracht. Nach dem Gesetz der Proportionalität zwischen Gehalt und Erniedrigung wird die Erniedrigung $1{\cdot}850^0$ erreicht werden, wenn die gelöste Menge im Verhältnis von e : 1·850 geändert wird; diese Menge aber ist gleich einem Mol des Stoffes, da die Erniedrigung 1·850 durch ein Mol im Liter hervorgebracht wird. Daraus ergiebt sich, wenn man ein Mol oder das Normalgewicht in Grammen mit M bezeichnet, die Proportion:

$$M : \frac{1000\,g}{G} = 1{\cdot}850 : e,$$

woraus folgt

$$M = 1850\,\frac{g}{e\,G}.$$

* Setzt man also die zum Versuche verwendeten Gewichte g und G des Stoffes und des Wassers und die beobachtete Erniedrigung e des Gefrierpunktes in diese Gleichung, so kann man das Normalgewicht M des gelösten Stoffes berechnen.

* Ganz ähnlich ist die Gleichung, welche man für die Erhöhung des Siedepunktes durch aufgelöste Stoffe erhält. Die Betrachtungen sind fast wörtlich dieselben, so dass sie nicht wiederholt zu werden brauchen; nur die Konstante hat einen anderen Wert, sie beträgt 520. Man erhält mit anderen Worten das Normalgewicht eines gelösten Stoffes, wenn sich der Siedepunkt der Lösung um s höher, als der des Wassers ergiebt, aus der Formel

$$M = 520\,\frac{g}{s\,G}.$$

* Die eben entwickelten Gesetze gelten in dieser einfachen Gestalt nur für verdünnte Lösungen. Ihre Geltung ist aber nicht davon abhängig, dass man Wasser als Lösungsmittel verwendet, sondern sie gelten für jedes beliebige Lösungsmittel, wenn dieses nur ein reiner Stoff ist. Jedem Lösungsmittel kommen eigene Werte der Konstanten zu.

Reindarstellung. Wasserstoffperoxyd ist viel weniger flüchtig, als Wasser. Wenn man daher eine Lösung des Stoffes eindampft, so geht das Wasser fort, und es bleibt eine an Peroxyd reichere Lösung zurück. Obwohl die Zersetzlichkeit des Peroxyds mit zunehmender Konzentration schnell steigt, so kann man doch ziemlich reiche Lösungen erhalten, wenn man von recht reinem Material ausgeht und das Eindampfen bei mässiger Wärme vornimmt.

Die konzentrierte Lösung kann unter vermindertem Druck schliesslich in Wasser und fast reines Peroxyd getrennt werden. Zu diesem Zwecke verbindet man die Teile eines Destillierapparates (S. 112) luftdicht miteinander und pumpt aus ihm die Luft aus, nachdem man die zu destillierende Flüssigkeit hineingebracht hat.

Der Zweck des Destillierens unter vermindertem Druck ist, die Destillation bei niedriger Temperatur bewerkstelligen zu können. Da alle Stoffe ihren Dampfdruck mit der Temperatur erhöhen, und das Sieden eintritt, wenn der Dampfdruck gleich dem äusseren Drucke geworden ist, so wird ein Stoff bei um so niedrigerer Temperatur sieden, je geringer der äussere Druck gemacht wird.

Je niedriger die Temperatur ist, um so geringer ist aber auch im allgemeinen der Betrag der Zersetzung, da die Geschwindigkeit derselben wie aller chemischen Vorgänge mit steigender Temperatur schnell zunimmt. Man wendet daher die Destillation unter vermindertem Drucke überall an, wo ein Stoff destilliert werden soll, welcher bei der Temperatur seines gewöhnlichen Siedepunktes nicht beständig ist.

Wenn man eine an Wasserstoffperoxyd reiche Lösung auf solche Weise behandelt, wobei die Temperatur unter 80° gehalten werden muss, so destilliert erst das Wasser mit wenig Peroxyd über, und dann kommt fast reines Peroxyd. Man sammelt dies Destillat in einem anderen Gefässe und gewinnt auf solche Weise den Stoff in recht reinem Zustande. Man nennt ein derartiges, auf den Unterschieden der Dampfdrucke beruhendes Verfahren fraktionierte oder gebrochene Destillation. Es findet in der chemischen Praxis die ausgedehnteste Anwendung.

Vorkommen. Wasserstoffperoxyd kommt in sehr geringen Mengen in der Natur vor, indem Regen und Schnee Spuren dieses Stoffes enthalten. Ebenso entstehen kleine Mengen Peroxyd bei vielen Verbrennungen und auch anderen Oxydationsvorgängen. Zur Entdeckung solcher kleiner Mengen giebt es eine Anzahl sehr feiner Reaktionen. Diese können aber hier nicht besprochen werden, da sie die Kenntnis

anderer Stoffe voraussetzen. An geeigneter späterer Stelle werden sie erörtert werden.

Katalyse. Da das Wasserstoffperoxyd freiwillig in Wasser und Sauerstoff zerfallen kann, so haben wir wieder dieselbe Frage, welche S. 68 bezüglich des Verbrennens der Stoffe im Sauerstoff der Luft gestellt wurde: warum zerfällt das Wasserstoffperoxyd denn nicht? Die Antwort ist dieselbe: er zerfällt thatsächlich, nur mit sehr verschiedener Geschwindigkeit. Um sich die vorhandenen Verhältnisse durch eine Analogie zu erläutern, kann man das Peroxyd durch verdichteten Sauerstoff in einem nicht ganz geschlossenen Gefässe ersetzt denken. Auch der Sauerstoff in diesem Gefässe befindet sich nicht in einem dauernden Gleichgewichtszustande, sondern er entweicht; aber obwohl er mit einem Raume von kleinerem Druck in Verbindung steht, fällt sein Druck doch nicht augenblicklich auf diesen niedrigen Wert, sondern nur langsam, und zwar mit einer Geschwindigkeit, welche von der Grösse der Öffnung und von dem Betrage der Reibung abhängt, die in der Öffnung stattfindet. Ist die Öffnung sehr klein, so kann es sehr lange dauern, bevor das Entweichen des Sauerstoffs überhaupt sichtbar wird. Jeder Umstand, der die Öffnung gangbarer macht, wird die Druckverminderung beschleunigen; jeder Umstand, der sie ungangbarer macht, wird die Dauer des Zustandes vergrössern.

Beim Wasserstoffperoxyd sind nun thatsächlich sehr verschiedenartige Umstände bekannt, welche im Sinne einer Vergrösserung oder Verkleinerung der Öffnung wirken, d. h. die Geschwindigkeit verändern, mit der diese freiwillige und unaufhaltsame Zersetzung erfolgt. So wirken poröse und pulverige Stoffe stark beschleunigend auf die Sauerstoffentwickelung. Aber die Wirkung ist keineswegs eine rein mechanische, denn verschiedene Pulver von ähnlicher Feinheit wirken je nach ihrer chemischen Natur sehr verschieden. Besonders wirksam ist Braunstein, der auch die ganz ähnliche Zersetzung des Kaliumchlorats in der Hitze (S. 65) in gleicher Weise beschleunigt. Durch Schütteln einer Lösung von Wasserstoffperoxyd mit Braunstein in einem Apparate, der den entwickelten Sauerstoff aufzusammeln und zu messen gestattet, kann man leicht und schnell den Gehalt einer Lösung an Wasserstoffperoxyd messen.

Untersucht man den Braunstein nach dem Versuche, so findet man ihn unverändert. Ähnlich wirkt feinzerteiltes Platin, das gleichfalls unverändert bleibt. Andere feinzerteilte Metalle, wie Kupfer und Cadmium, beschleunigen die Zersetzung nicht merklich.

Solche Stoffe, die wie hier der Braunstein und das Platin wirken, dass sie die Geschwindigkeit eines chemischen Vorganges ändern, ohne selbst durch den Vorgang verändert zu werden, sind bereits (S. 109) erwähnt worden; sie heissen Katalysatoren, und die Wirkung selbst katalytische Wirkung.

* Die eben entwickelten Gesetze gelten in dieser einfachen Gestalt nur für verdünnte Lösungen. Ihre Geltung ist aber nicht davon abhängig, dass man Wasser als Lösungsmittel verwendet, sondern sie gelten für jedes beliebige Lösungsmittel, wenn dieses nur ein reiner Stoff ist. Jedem Lösungsmittel kommen eigene Werte der Konstanten zu.

Reindarstellung. Wasserstoffperoxyd ist viel weniger flüchtig, als Wasser. Wenn man daher eine Lösung des Stoffes eindampft, so geht das Wasser fort, und es bleibt eine an Peroxyd reichere Lösung zurück. Obwohl die Zersetzlichkeit des Peroxyds mit zunehmender Konzentration schnell steigt, so kann man doch ziemlich reiche Lösungen erhalten, wenn man von recht reinem Material ausgeht und das Eindampfen bei mässiger Wärme vornimmt.

Die konzentrierte Lösung kann unter vermindertem Druck schliesslich in Wasser und fast reines Peroxyd getrennt werden. Zu diesem Zwecke verbindet man die Teile eines Destillierapparates (S. 112) luftdicht miteinander und pumpt aus ihm die Luft aus, nachdem man die zu destillierende Flüssigkeit hineingebracht hat.

Der Zweck des Destillierens unter vermindertem Druck ist, die Destillation bei niedriger Temperatur bewerkstelligen zu können. Da alle Stoffe ihren Dampfdruck mit der Temperatur erhöhen, und das Sieden eintritt, wenn der Dampfdruck gleich dem äusseren Drucke geworden ist, so wird ein Stoff bei um so niedrigerer Temperatur sieden, je geringer der äussere Druck gemacht wird.

Je niedriger die Temperatur ist, um so geringer ist aber auch im allgemeinen der Betrag der Zersetzung, da die Geschwindigkeit derselben wie aller chemischen Vorgänge mit steigender Temperatur schnell zunimmt. Man wendet daher die Destillation unter vermindertem Drucke überall an, wo ein Stoff destilliert werden soll, welcher bei der Temperatur seines gewöhnlichen Siedepunktes nicht beständig ist.

Wenn man eine an Wasserstoffperoxyd reiche Lösung auf solche Weise behandelt, wobei die Temperatur unter 80° gehalten werden muss, so destilliert erst das Wasser mit wenig Peroxyd über, und dann kommt fast reines Peroxyd. Man sammelt dies Destillat in einem anderen Gefässe und gewinnt auf solche Weise den Stoff in recht reinem Zustande. Man nennt ein derartiges, auf den Unterschieden der Dampfdrucke beruhendes Verfahren fraktionierte oder gebrochene Destillation. Es findet in der chemischen Praxis die ausgedehnteste Anwendung.

Vorkommen. Wasserstoffperoxyd kommt in sehr geringen Mengen in der Natur vor, indem Regen und Schnee Spuren dieses Stoffes enthalten. Ebenso entstehen kleine Mengen Peroxyd bei vielen Verbrennungen und auch anderen Oxydationsvorgängen. Zur Entdeckung solcher kleiner Mengen giebt es eine Anzahl sehr feiner Reaktionen. Diese können aber hier nicht besprochen werden, da sie die Kenntnis

anderer Stoffe voraussetzen. An geeigneter späterer Stelle werden sie erörtert werden.

Katalyse. Da das Wasserstoffperoxyd freiwillig in Wasser und Sauerstoff zerfallen kann, so haben wir wieder dieselbe Frage, welche S. 68 bezüglich des Verbrennens der Stoffe im Sauerstoff der Luft gestellt wurde: warum zerfällt das Wasserstoffperoxyd denn nicht? Die Antwort ist dieselbe: er zerfällt thatsächlich, nur mit sehr verschiedener Geschwindigkeit. Um sich die vorhandenen Verhältnisse durch eine Analogie zu erläutern, kann man das Peroxyd durch verdichteten Sauerstoff in einem nicht ganz geschlossenen Gefässe ersetzt denken. Auch der Sauerstoff in diesem Gefässe befindet sich nicht in einem dauernden Gleichgewichtszustande, sondern er entweicht; aber obwohl er mit einem Raume von kleinerem Druck in Verbindung steht, fällt sein Druck doch nicht augenblicklich auf diesen niedrigen Wert, sondern nur langsam, und zwar mit einer Geschwindigkeit, welche von der Grösse der Öffnung und von dem Betrage der Reibung abhängt, die in der Öffnung stattfindet. Ist die Öffnung sehr klein, so kann es sehr lange dauern, bevor das Entweichen des Sauerstoffs überhaupt sichtbar wird. Jeder Umstand, der die Öffnung gangbarer macht, wird die Druckverminderung beschleunigen; jeder Umstand, der sie ungangbarer macht, wird die Dauer des Zustandes vergrössern.

Beim Wasserstoffperoxyd sind nun thatsächlich sehr verschiedenartige Umstände bekannt, welche im Sinne einer Vergrösserung oder Verkleinerung der Öffnung wirken, d. h. die Geschwindigkeit verändern, mit der diese freiwillige und unaufhaltsame Zersetzung erfolgt. So wirken poröse und pulverige Stoffe stark beschleunigend auf die Sauerstoffentwickelung. Aber die Wirkung ist keineswegs eine rein mechanische, denn verschiedene Pulver von ähnlicher Feinheit wirken je nach ihrer chemischen Natur sehr verschieden. Besonders wirksam ist Braunstein, der auch die ganz ähnliche Zersetzung des Kaliumchlorats in der Hitze (S. 65) in gleicher Weise beschleunigt. Durch Schütteln einer Lösung von Wasserstoffperoxyd mit Braunstein in einem Apparate, der den entwickelten Sauerstoff aufzusammeln und zu messen gestattet, kann man leicht und schnell den Gehalt einer Lösung an Wasserstoffperoxyd messen.

Untersucht man den Braunstein nach dem Versuche, so findet man ihn unverändert. Ähnlich wirkt feinzerteiltes Platin, das gleichfalls unverändert bleibt. Andere feinzerteilte Metalle, wie Kupfer und Cadmium, beschleunigen die Zersetzung nicht merklich.

Solche Stoffe, die wie hier der Braunstein und das Platin wirken, dass sie die Geschwindigkeit eines chemischen Vorganges ändern, ohne selbst durch den Vorgang verändert zu werden, sind bereits (S. 109) erwähnt worden; sie heissen Katalysatoren, und die Wirkung selbst katalytische Wirkung.

* Von den katalytischen Wirkungen lässt sich allgemein aussagen, dass sie nicht im stande sein können, Vorgänge hervorzurufen, die nicht auch für sich freiwillig, wenn auch nur mit sehr geringer Geschwindigkeit erfolgen könnten. Wäre dies der Fall, dass durch einen Katalysator ein Vorgang in entgegengesetztem Sinne hervorgerufen werden könnte, wie er durch die Wirkung der beteiligten Stoffe allein erfolgt, so könnte man die Stoffe abwechselnd mit und ohne Katalysator aufeinander wirken lassen, und dadurch immer wieder entgegengesetzte Vorgänge erzielen. Diese Vorgänge könnte man benutzen, um Arbeit zu leisten, und würde so ein Perpetuum mobile zweiter Art (S. 139) herstellen können, was der Erfahrung widerspricht. So ist es nicht zu erwarten, dass man einen Katalysator finden könnte, durch dessen Wirkung Sauerstoff und Wasser veranlasst werden könnten, sich zu Wasserstoffperoxyd zu verbinden[1]). Denn die Entdeckung eines solchen Stoffes wäre identisch mit der experimentellen Widerlegung des Gesetzes von der Unmöglichkeit eines Perpetuum mobile zweiter Art.

Explosive Eigenschaften des Peroxyds. Das annähernd reine Wasserstoffperoxyd ist ein gefährlicher Stoff, da er sich leicht plötzlich unter Explosion zersetzt. Die Ursache davon ist, dass bei dem Zerfall des Peroxyds in Wasser und Sauerstoff Wärme frei wird. Hat also an einer Stelle die Zersetzung begonnen, so erwärmt sich ihre Umgebung, die Zersetzung wird beschleunigt, es wird neue Wärme entwickelt, und so steigern sich die Vorgänge gegenseitig bis zu der schnellen Reaktion, die man Explosion nennt.

Dies Verhalten bildet eine Ausnahme, da die meisten Vorgänge in solchem Sinne erfolgen, dass sie sich selbst begrenzen (S. 136). Wenn z. B. Wasser verdampft, so kühlt sich der Rückstand ab, und der Dampfdruck vermindert sich. Dass sich das Wasserstoffperoxyd umgekehrt verhält, rührt daher, dass dieser Stoff überhaupt nicht einen Gleichgewichtszustand der beteiligten Elemente darstellt, sondern einen vorübergehenden Zustand, der nur deshalb während einer gewissen Zeit beobachtbar ist, weil die Annäherung an den Gleichgewichtszustand mit einer gewissen Langsamkeit erfolgt.

Auch an der verdünnten Lösung des Peroxyds kann man mittels eines Thermometers die Wärmeentwickelung während der Zersetzung unter dem Einflusse des Braunsteins oder Platins leicht wahrnehmen, denn die Temperatur steigt ganz erheblich. Die gewöhnliche Lösung, die das zehnfache Volum Sauerstoff entwickelt, würde bei plötzlicher Zersetzung ihre Temperatur um rund 20° erhöhen, wenn man die Wärmeverluste vermiede.

[1]) Dies gilt für reines Peroxyd oder einigermassen konzentrierte Lösungen. Bei sehr verdünnten Lösungen treten andere Verhältnisse ein, und die freiwillige Bildung geringer Spuren von Peroxyd wird möglich.

Wärmeerscheinungen. Die Kenntnis solcher Wärmevorgänge, welche die chemischen Vorgänge begleiten, ist eine wichtige Aufgabe der Wissenschaft, da sie bei sehr vielen allgemeinen Fragen in Betracht kommt. Die Bedeutung dieser Erscheinungen ist, dass die aus- und eintretenden Wärmemengen die Energieänderungen messen, welche mit den chemischen Vorgängen verbunden sind. Da nun die chemischen Vorgänge die Quelle der Energie sind, welche alle lebenden Wesen, Pflanzen wie Tiere, für die Erhaltung ihres Lebens brauchen, und andererseits auch die in der Technik verbrauchten Energiemengen zum grössten Teil aus chemischen Quellen stammen, so ist die Bedeutung solcher Messungen klar ersichtlich. An dieser Stelle sollen die Grundlagen derartiger Untersuchungen kurz dargelegt werden.

Es ist schon erwähnt worden, dass die Wärme eine Art der Energie ist. Sie ist durch die Eigenschaft ausgezeichnet, dass sie besonders leicht aus den anderen Energieformen entsteht. Wenn irgend welche chemischen Vorgänge stattfinden, so haben die entstehenden Stoffe im allgemeinen eine andere Energie, als die ursprünglichen, und der Unterschied zwischen beiden Beträgen erscheint, wenn man die Entstehung anderer Energieformen vermeidet (was gar keine Schwierigkeit macht), als Wärme. Und zwar wird Wärme entwickelt, wenn die Energie der Produkte geringer ist, als die der Ausgangsstoffe; dann erhöht sich die Temperatur des reagierenden Gebildes. Verwandeln sich umgekehrt die Stoffe in solche, die mehr Energie enthalten, als die ursprünglichen, so wird die dazu erforderliche Energie als Wärme aus dem reagierenden Gebilde aufgenommen, und dieses erniedrigt seine Temperatur. Beide Fälle sind möglich, doch ist der erste bei weitem der häufigere.

Umgiebt man das Gebilde, in welchem der chemische Vorgang stattfindet, mit einer grossen Wassermasse, so geht die erzeugte Wärme hauptsächlich in diese über, bez. wird aus dieser genommen. Kennt man das Gewicht der Wassermasse und misst die Temperaturänderung, so giebt das Produkt der beiden Zahlen die Wärmemenge in Kalorien. Denn eine Wärmeeinheit oder Kalorie ist (S. 123) definiert worden als die Wärmemenge, welche zur Temperaturänderung von 1 g Wasser um 1^0 erforderlich ist. Haben N g Wasser die Temperaturänderung t^0 erfahren, so ist die entsprechende Wärmemenge N t Kalorien, gleich 4·18 N t Joule.

Nun ist aber offenbar die entwickelte Wärmemenge mit der Menge der Stoffe veränderlich, und zwar dieser proportional. Um bestimmte Zahlen zu erhalten, muss man sie daher auf bestimmte Stoffmengen beziehen. Hierfür ist folgendes Verfahren allgemein in Gebrauch.

Man drückt den Vorgang durch eine chemische Gleichung aus und denkt ihn sich zwischen so viel Grammen von den verschiedenen beteiligten Stoffen ausgeführt, als die Zahlen der entsprechenden Verbindungsgewichte betragen. Eine Menge irgend eines Stoffes, dessen Grammgewicht gleich der Summe der in der Formel vereinigten Verbindungsge-

wichte ist, nennt man ein Mol des Stoffes (S. 163). Man berechnet also kurz gesagt die Wärmemengen bei chemischen Vorgängen auf Mole der beteiligten Stoffe.

Die Bildungswärme des Wassers. Um für das eben Gesagte ein Beispiel zu geben, betrachten wir die Wärmeentwickelung, welche bei der Verbindung des Sauerstoffs und Wasserstoffs stattfindet. Sie ist offenbar sehr bedeutend, da sie zu einer so grossen Temperatursteigerung Anlass giebt, wie die S. 106 erwähnten Versuche sie erkennen lassen.

Die hierüber angestellten Versuche haben ergeben, dass sich bei diesem Vorgange 68400 Kalorien entwickeln, wenn sich ein Mol = 18·02 g Wasser aus seinen Elementen bildet. Man erhält von dem Betrage eine Anschauung, wenn man sich überlegt, dass man demnach durch Verbrennung von 3 g Wasserstoff mehr als ein Liter Wasser von 0° bis zum Sieden erwärmen kann.

*Man kann diese Zahl alsbald zu einer interessanten Rechnung benutzen. Denkt man sich die entwickelte Wärme nur zur Temperaturerhöhung des bei der Verbrennung des Knallgases entstehenden Wasserdampfes benutzt, so erhält man die Flammentemperatur im Knallgasgebläse, wenn man die zur Erwärmung von 18·02 g Wasserdampf für jeden Grad erforderliche Wärmemenge oder die Wärmekapazität dieser Dampfmenge in die Wärmemenge von 68400 cal dividiert. Da zur Erwärmung von 18 g Wasserdampf für jeden Grad rund 9 Kalorien erforderlich sind, so ergiebt diese Rechnung, dass die Temperatur der Knallgasflamme 68400/9 = 7600° betragen müsste. Diese Zahl erweist sich aber als viel zu hoch, da die Messungen Werte ergeben haben, die nicht erheblich über 2500° hinausgehen.

*Die Ursache des Unterschiedes ist nach zwei Richtungen zu suchen. Erstens ist die Wärmekapazität des Wasserdampfes nur für niedrige Temperaturen von dem angegebenen Betrage; sie wird bei höherer Temperatur grösser, und deshalb muss auch die Temperatur niedriger werden. Dann aber, und das ist die Hauptsache, findet bei höheren Temperaturen die Verbindung von Sauerstoff und Wasserstoff zu Wasser gar nicht vollständig statt, sondern es bleibt ein um so grösserer Teil unverbunden, je höher die Temperatur ist. Die Verbrennung steigert daher die Flammentemperatur nur so lange, bis eine weitere Steigerung die Trennung des entstandenen Wassers in seine Elemente bewirken würde. Dann erfolgt die weitere Verbrennung nur in dem Masse, als Wärme durch Leitung oder Strahlung verloren geht und durch neue Verbrennung ersetzt werden muss. Diese Temperatur ist dann die wahre Flammentemperatur, die für Knallgas, wie erwähnt, ungefähr bei 2500° liegt.

Auf Grund des Gesetzes von der Erhaltung der Energie kann man zunächst aussprechen, dass die gleiche Wärmemenge von 68400 cal, welche bei der Bildung von einem Mol Wasser aus den Elementen entwickelt wird, bei der Trennung des Wassers in seine Elemente wieder verbraucht werden muss. Denn wäre dies nicht der Fall, so könnte man durch

abwechselnde Bildung und Zersetzung einer gegebenen Wassermenge beliebige Mengen Energie entstehen oder verschwinden lassen.

Man kann aber weiter schliessen, dass immer dieselbe Wärmemenge auf ein Mol entwickelt werden muss, auf welchem Wege auch Wasser aus seinen Elementen gebildet werden möge, ob durch Verbrennung mit Flamme oder irgend einen anderen Vorgang. Die Richtigkeit dieser Behauptung lässt sich ebenso aus dem Gesetze von der Erhaltung der Energie beweisen; hierbei ist nur die Voraussetzung festzuhalten, dass andere Energieformen nicht auftreten oder verschwinden.

Dagegen muss die Wärmeentwickelung eine andere sein, wenn Wasser nicht aus den gasförmigen Elementen entsteht, sondern aus irgend welchen anderen Stoffen, die Sauerstoff und Wasserstoff hergeben können. Und zwar muss der Unterschied genau so viel betragen, als die Wärmemengen, die beim Übergange der gasförmigen Elemente in die fraglichen Verbindungen frei gemacht oder gebunden wurden. Auch dieser Satz beruht auf dem Gesetz von der Erhaltung der Energie.

In seiner allgemeinsten Anwendung nimmt der Satz von der Erhaltung der Energie in Bezug auf die vorliegende Aufgabe nachstehende Gestalt an:

Man kann allgemein jedem Stoffe, der in einem bestimmten Zustande vorliegt, einen bestimmten Energieinhalt zuschreiben, der seiner Menge proportional ist und für ein Mol einen bestimmten Wert hat. Der Betrag dieser Energie ist uns unbekannt, weil wir einem Stoffe auf keine Weise alle Energie entziehen können, die er enthält. Aber die Unterschiede der Energie zwischen den Stoffen vor und nach dem chemischen Vorgange können wir messen, denn diese sind die Energiemengen, welche als Wärme bei der Reaktion entwickelt oder aufgenommen werden. Die Energieverhältnisse der Stoffe lassen sich in der Gestalt von Gleichungen darstellen, in denen die Energien der einzelnen Stoffe so auftreten, dass ihre Unterschiede bestimmte Werte erhalten.

Thermochemische Gleichungen. Hieraus ergiebt sich ein Verfahren, die Ergebnisse solcher Messungen in einer für die Rechnung geeigneten Weise anzugeben. Man erweitert die Bedeutung der chemischen Formel eines Stoffes dahin, dass sie nicht nur seine Zusammensetzung ausdrückt, sondern auch seinen Energieinhalt. Dann ist jede Gleichung eines chemischen Vorganges, welche auf beiden Seiten die gleichen Elemente in gleicher Menge ohnedies enthält (S. 152), noch durch die Angabe der Energiemenge zu ergänzen, welche auch die Gleichheit der Energiewerte auf beiden Seiten herstellt. Dies ist der Unterschied der Energiemengen der Stoffe vor und nach der Reaktion, d. h. die Wärmemenge, die bei der Reaktion entwickelt wird.

Wollen wir beispielsweise die Energieänderung bei der Bildung des Wassers aus seinen Elementen in Gestalt einer solchen Gleichung ausdrücken, so schreiben wir

$$2\,H_2 + O_2 = 2\,H^2O + 2 \times 68400 \text{ cal},$$



und lesen sie: die Energie von zwei Molen Wasserstoff und einem Mol Sauerstoff übertrifft die von zwei Molen Wasser um 2×68400 cal, oder: wenn Sauerstoff und Wasserstoff sich zu Wasser verbinden, so entsteht Wasser und ausserdem eine Energiemenge von 68400 cal pro Mol Wasser.

Diese Schreibweise gestattet zunächst eine unzweideutige Darstellung der Messungsergebnisse. Sie hat ausserdem den grossen Vorteil, dass sie ermöglicht, auch die Reaktionswärmen von Vorgängen zu berechnen, die man unmittelbar nicht messen kann. Das Verfahren hierfür wird alsbald bei Gelegenheit eines praktischen Falles mitgeteilt werden.

Bezüglich der Form dieser Rechnungen ist noch zu erwähnen, dass künftig an Stelle der willkürlichen Wärmeeinheit, der Kalorie, die absolute Energieeinheit, das Erg (S. 24), benutzt werden soll. Da diese Einheit für die zur Zeit erreichte Genauigkeit thermochemischer Messungen zu klein ist, so dient statt ihrer das Kilojoule, $J = 10^{10}$ Erg. Um Kalorien auf Kilojoule umzurechnen, dient die Gleichung $1 \text{ cal} = 0{\cdot}004183$ J oder $1 \text{ J} = 239{\cdot}1$ cal. Die Gleichung für die Bildung des Wassers aus seinen Elementen lautet daher:



$$2\,H_2 + O_2 = 2\,H_2O + 2 \times 286 \text{ J}.$$

Wärmeerscheinungen bei der Zersetzung des Wasserstoffperoxyds. In ähnlicher Weise kann man die Wärmeentwickelung darstellen, welche sich bei dem Zerfall des Wasserstoffperoxyds in Wasser und Sauerstoffgas zeigt (S. 166). Die Messungen haben ergeben, dass dabei sich eine Wärmemenge von 97 J für ein Mol H_2O_2 entwickelt. Wir müssen also schreiben



$$2\,H_2O_2 = 2\,H_2O + O_2 + 2 \times 97 \text{ J}.$$

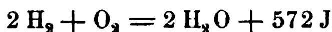
Hieraus folgt durch Umstellung



$$2\,H_2O + O_2 = 2\,H_2O_2 - 2 \times 97 \text{ J}.$$

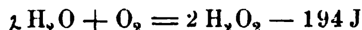
Die Gleichung zeigt einen auffallenden Unterschied gegen die vorige; während dort die Bildung der Verbindung mit Wärmeentwickelung verknüpft war, die Verbindung also weniger Energie besitzt, als die Bestandteile, liegt die Sache hier umgekehrt. Man darf also nicht annehmen, dass *jeder* Verbindungsvorgang unter Wärmeentwickelung erfolgt; das Umgekehrte ist auch möglich, wenn es auch seltener vorkommt.

Schreiben wir die beiden Gleichungen



$$2\,H_2 + O_2 = 2\,H_2O + 572 \text{ J}$$

und



$$2\,H_2O + O_2 = 2\,H_2O_2 - 194 \text{ J}$$

untereinander und addieren sie, so folgt

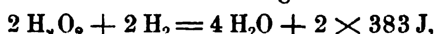


$$2\,H_2 + 2\,O_2 = 2\,H_2O_2 + 2 \times 189 \text{ J}.$$

Diese Gleichung lautet in Worten: bei der Verbindung von Sauerstoff und Wasserstoff zu Wasserstoffperoxyd werden auf jedes Mol 189 J entwickelt.

Wir erhalten auf diese Weise die Reaktionswärme für einen Vorgang, den man nicht in messbarer Weise durchführen kann, und der sich daher nicht unmittelbar untersuchen lässt. Die Berechtigung zu dieser Rechnung liegt darin, dass jede Formel in der thermochemischen Gleichung eine bestimmte Energiemenge darstellt, und dass Energiegrössen unbeschränkt addierbar sind. Die Rechnung setzt also nichts voraus, als die Geltung des Gesetzes von der Erhaltung der Energie.

Subtrahiert man die obere Gleichung von der unteren, so folgt



$$2\,H_2O_2 + 2\,H_2 = 4\,H_2O + 2 \times 383\,J,$$

das heisst: bei der Verbrennung des Wasserstoffs durch Wasserstoffperoxyd zu Wasser werden 383 J für jedes Mol Peroxyd entwickelt. Hier ist wieder die Wärmewirkung eines Vorganges berechnet, der der unmittelbaren Messung nicht unterzogen werden kann.

Wie man aus diesen Rechnungen ersieht, kann man auf Grund einiger Messungen eine ganze Anzahl von Reaktionen, die sich zwischen den beteiligten Stoffen vollziehen oder vollziehen könnten, auf ihre Wärmeentwickelung berechnen. Die Anzahl dieser Möglichkeiten wächst sehr schnell mit der Anzahl der unmittelbaren Messungen. Es giebt ein ganzes Gebiet der wissenschaftlichen Chemie, welches diese Verhältnisse zum Gegenstande hat und welches die Thermochemie heisst.

Am übersichtlichsten werden diese Rechnungen, wenn man für jede Verbindung die (positive oder negative) Wärmeentwickelung berechnet, die bei ihrer Bildung aus den Elementen frei wird oder werden würde. Diese nennt man die Bildungswärme. Die Bildungswärme des Wassers ist gleich 286 J, die des Wasserstoffperoxyds gleich 189 J.

In der Folge werden für die wichtigsten Stoffe die Bildungswärmen, soweit solche bekannt sind, angegeben werden; aus ihnen lassen sich dann die Wärmevorgänge der anderen Reaktionen berechnen, an denen diese Stoffe beteiligt sind.

Neuntes Kapitel.

Chlor.

Bildung aus Salzsäure und Sauerstoff. Wir wenden uns jetzt dem Studium der Salzsäure zu, welche wir S. 88 zur Herstellung von Wasserstoff benutzt haben. Aus jenen Versuchen ging hervor, dass Wasserstoff einer ihrer Bestandteile ist. Sie enthält ausserdem ein anderes Element, Chlor genannt, welches bei jenem Versuch nicht sichtbar wurde, da es sich mit dem Zink verband, wodurch eben der Wasserstoff gebildet wurde.

Um dieses andere Element zu erhalten, müssen wir umgekehrt verfahren: wir müssen den Wasserstoff der Salzsäure in eine abscheidbare Verbindung überführen, um das Chlor in Freiheit zu setzen. Ein solches

Ergebnis können wir erhalten, wenn wir auf die Salzsäure mit Sauerstoff einwirken. Falls diese Einwirkung in dem gewünschten Sinne erfolgte, würde Salzsäure plus Sauerstoff in Wasser plus Chlor übergehen, und wir würden unseren Zweck erreichen.

In der That ist dieser Vorgang ausführbar. Leiten wir (Fig. 58) einen Luftstrom durch eine mit konzentrierter Salzsäure gefüllte, etwas erwärmte Flasche, so entsteht durch Verdampfung ein Gemenge von Luft und Salzsäure. Dieses wird durch die Röhre B geleitet, welche mit Bimstein in Stückchen gefüllt ist. Aus einem gleich zu erwähnenden Grunde ist der Bimstein mit einer Lösung von Kupfervitriol getränkt und dann ausgeglüht worden. Wenn der Apparat in Gang gesetzt ist, entweicht aus der Röhre ein Gemenge von Luft, Wasserdampf und einem

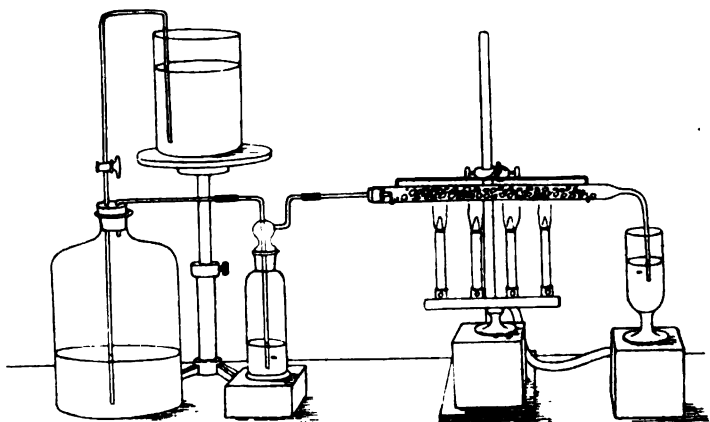


Fig. 58.

neuen Stoffe, der sich durch einen äusserst unangenehmen Geruch verrät. Er besitzt ausserdem die Eigenschaft, eine Lösung von Jodkalium (S. 49) auffallend dunkelbraun zu färben. Papier, das mit Pflanzenfarben gefärbt ist, z. B. Lackmuspapier, wird entfärbt und blanke Metallflächen aller Art, selbst Silber und Quecksilber, werden trübe. Dieser neue Stoff ist das gesuchte Element Chlor.

Die Mengen Chlor, die man auf diese Weise gewinnt, sind gering. Ausserdem ist der Stoff durch die überschüssige Luft verunreinigt, so dass dies Verfahren der Chlordarstellung für die Zwecke des Laboratoriums nicht geeignet ist und nur wegen der Einfachheit des Vorganges vorangestellt wurde.

Die Anwendung des Kupfervitriols auf dem Bimstein hat den Zweck, die Wechselwirkung zwischen Chlorwasserstoff und Luft zu beschleunigen, denn der Kupfervitriol wirkt in ähnlicher Weise auf diesen Vorgang katalytisch ein, wie dies das Platin gegenüber dem Knallgase (S. 108) thut.

Das Verfahren der Chlorgewinnung aus Chlorwasserstoff und Luft wird zu technischen Zwecken im Grossen ausgeführt und nach seinem Ausarbeiter das Deaconverfahren genannt.

Andere Darstellung des Chlors. Reichere Ausbeute und ein reineres Produkt erhält man, wenn man sich zur Umwandlung der Salzsäure nicht des gasförmigen Sauerstoffs der Luft, sondern geeigneter Sauerstoffverbindungen bedient. Als solche können die meisten Stoffe dienen, die wir als Sauerstoffquellen bereits kennen gelernt haben. Am zweckmässigsten ist der Braunstein, eine sauerstoffreiche Verbindung des dem Eisen ähnlichen Metalles Mangan (S. 57), welche in der Natur in reichlichen Mengen vorkommt und in der Technik mannigfaltige Verwendung findet.

Der Kolben A, Fig. 59, enthält Braunstein in groben Stücken und wird in einem Wasserbade gelind erwärmt. Die Salzsäure ist in

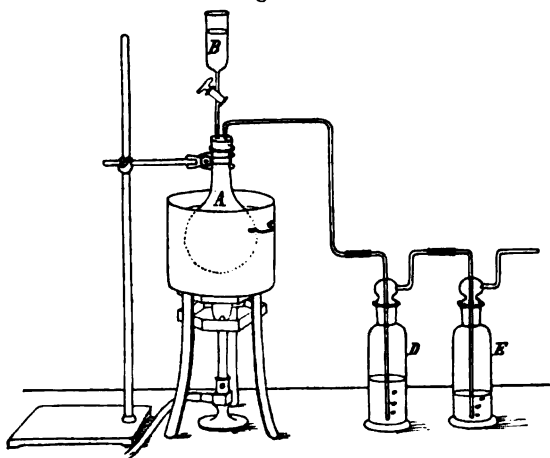


Fig. 59.

dem Tropftrichter B enthalten, welcher gestattet, sie nach Bedürfnis zum Braunstein fliessen zu lassen. Das entwickelte Gas wird durch die Röhre C abgeleitet, in D mit Wasser gewaschen, um vorhandene Salzsäure zu entfernen, und in E mittels Schwefelsäure getrocknet.

Ein noch bequemeres Verfahren zur Gewinnung des Chlors beruht auf der Anwendung des Chlorkalks, da dieser Stoff bereits beim Übergiessen mit Salzsäure in der Kälte einen reichlichen Strom von Chlor entwickelt. Man bedient sich dazu einer einfachen Flasche, die zum Teil mit Chlorkalk gefüllt und mit einem Tropftrichter versehen wird, in welchen konzentrierte Salzsäure kommt. In dem Masse, als man diese zum Chlorkalk fliessen lässt, entwickelt sich das Gas.

Die Theorie dieses Vorganges kann erst an späterer Stelle gegeben werden; hier genüge die Andeutung, dass es sich wieder um eine Oxy-

dation des Chlorwasserstoffs handelt, wobei der Wasserstoff desselben in Wasser übergeht.

Eigenschaften des Chlors. Man erhält auf diese Weise einen gasförmigen Stoff von gelblichgrüner Farbe, der sich von allen bisher studierten Gasen durch sehr auffallende Eigenschaften unterscheidet. Er hat im höchsten Masse den schon bemerkten unangenehmen Geruch, wirkt ätzend auf die Schleimhäute des Mundes und der Nase ein und ist deshalb sehr schädlich und giftig. Man kann das Gas nicht wie Sauerstoff oder Wasserstoff über Wasser auffangen, da es in Wasser ziemlich leicht löslich ist. In anderen Fällen benutzt man bei derartigen Gasen Quecksilber, doch ist auch dieses hier unanwendbar, da dieses sich sofort mit dem Chlor verbindet. Um das Gas zu sammeln, verwertet man seine grosse Dichte; leitet man es auf den Boden einer trockenen Flasche, so bleibt es unten liegen und verdrängt allmählich die Luft. An einem dahinter gehaltenen weissen Papier kann man den Fortschritt der Füllung leicht beobachten, indem sich das grüne Gas von der farblosen Luft deutlich abhebt. Ist die Flasche gefüllt, so verschliesst man sie mit einem eingeschliffenen Glasstopfen, der mit Vaselin gedichtet ist, und schreitet dann zur Füllung einer neuen Flasche.

Da hierbei immer etwas Chlor in die Luft entweicht, muss man diese Arbeit entweder in einem gut ziehenden Abzuge oder im Freien vornehmen. Man kann auch die Flasche mit einem doppelt durchbohrten Stopfen, der das Zu- und Abflussrohr trägt, während der Füllung verschliessen, und hat dann die Möglichkeit, das entweichende Chlor unschädlich zu machen. Hierzu dient eine Waschflasche mit Natronlauge.

Wie aus diesem Verhalten hervorgeht, ist die Dichte des Chlorgases beträchtlich grösser, als die der Luft, die Messungen haben den Wert 71 für das Normalgewicht ergeben. Das Chlor ist also etwa 2·3 mal schwerer als Sauerstoff (N G = 32), 2·5 mal so schwer als Luft.

Von den bisher betrachteten Gasen unterscheidet sich das Chlor dadurch, dass es den Gasgesetzen viel weniger genau folgt; wie alle Gase von grösserer Dichte zeigt es schon unter gewöhnlichen Verhältnissen messbare Abweichungen, indem seine Dichte durch Zunahme des Druckes oder Abnahme der Temperatur sich mehr steigert, als sie dem Gasgesetz gemäss sollte.

Hiermit steht im Zusammenhange, dass das Chlor sich ziemlich leicht zu einer Flüssigkeit verdichten lässt. Bei 0^0 genügt dazu ein Druck von 3·7 Atm.; bei Zimmertemperatur (18^0) beträgt der Druck 16·5 Atm., und erst bei 146^0 ist die kritische Temperatur erreicht, oberhalb deren das Chlor durch keinen Druck mehr in eine Flüssigkeit verwandelt werden kann. Der letzte Druck eben unterhalb dieser Temperatur, bei dem sich das Chlor noch verflüssigen lässt, d. h. der kritische Druck, beträgt 94 Atm.

Diese Verhältnisse machen es möglich, das Chlor in stählernen Flaschen, die auf einen bedeutend höheren Druck geprüft sind, zu ver-

flüssigen, aufzubewahren und zu versenden. Obwohl das Chlor unter gewöhnlichen Verhältnissen, insbesondere im feuchten Zustande, sich mit fast allen Metallen begierig verbindet, zeigt sich das sorgfältig getrocknete Chlor doch so unwirksam, dass seiner Handhabung in metallenen Gefässen kein Hindernis entgegensteht. Durch einen stellbaren Hahn kann man das Gas in beliebigem Strome einem solchen Behälter (Fig. 37 auf S. 106) entnehmen und spart sich dadurch die bei grösserem Verbrauche sehr lästige Darstellung des Gases.

Die besondere Wirkung, welche das Wasser hier zeigt, ist nicht auf das Chlor beschränkt; es giebt sehr viele Reaktionen, die erst durch die Gegenwart von etwas Wasser so schnell verlaufen, dass man das Ergebnis in absehbarer Zeit beobachten kann. Alle diese Erscheinungen sind den katalytischen zuzurechnen (S. 108).

Flüssiges Chlor hat die grüngelbe Farbe des Gases in viel ausgesprochenerem Masse. Es ist eine ölige Flüssigkeit von 1·56 Dichte.

Bei niedriger Temperatur geht das flüssige Chlor in einen festen, krystallinischen Stoff über, der die gleiche gelbgrüne Färbung zeigt, wie das Chlor in den anderen Zuständen.

Löslichkeit in Wasser. In Wasser löst sich Chlor ziemlich reichlich auf; unter gewöhnlichen Umständen nimmt ein Liter Wasser etwa drei Liter Chlor auf. Die Lösung, welche den Geruch und Geschmack sowie die ätzenden und bleichenden Wirkungen des Chlorgases zeigt, heisst Chlorwasser und wird zu chemischen und medizinischen Zwecken benutzt. Wie es die Regel bei Gasen ist, löst sich vom Chlor bei niedrigen Temperaturen mehr im Wasser, als bei höheren.

Genauere Untersuchungen über den Zustand des Chlors in der wässerigen Lösung haben gezeigt, dass es sich nicht um eine einfache Lösung handelt, sondern um chemische Vorgänge, die zwischen dem Chlor- und dem Wasser stattfinden. Eingehenderes hierüber kann erst nach der Beschreibung der anderen Verbindungen des Chlors mitgeteilt werden.

Zersetzung des Chlorwassers im Licht. Chlorwasser muss geschützt gegen das Licht aufbewahrt werden, da es unter dem Einflusse der Beleuchtung eine merkwürdige Zersetzung erfährt. Das Chlor verbindet sich alsdann mit dem Wasserstoff des Wassers zu Chlorwasserstoff oder Salzsäure, und Sauerstoff wird frei. Bei kräftigem Sonnenlichte verläuft dieser Vorgang in gesättigtem Chlorwasser so schnell, dass die Flüssigkeit von dem entwickelten Sauerstoff wie Sodawasser perlt. Sammelt man das Gas, so kann man sich leicht durch das Entflammen eines glimmenden Hölzchens von seiner chemischen Beschaffenheit überzeugen.

Wirkungen dieser Art, bei denen durch den Einfluss des Lichtes chemische Vorgänge hervorgerufen oder beschleunigt werden, nennt man photochemische, und die Wissenschaft, die sich mit ihnen befasst, Photochemie. Diese Vorgänge sind von grosser allgemeiner und technischer Bedeutung. Einerseits beruhen die Vorgänge, mittels deren

die grünen Pflanzen ihren Körper aufbauen, auf photochemischen Erscheinungen, wie sich daraus erkennen lässt, dass die Pflanzen beim Ausschlusse des Lichtes nicht wachsen können. Andererseits werden die photochemischen Vorgänge praktisch in der Photographie ausgenutzt, die nebst den von ihr abhängigen Künsten heute eine sehr ausgedehnte Anwendung in den verschiedensten Gebieten gewonnen hat.

* Die Wirkung des Lichtes auf die Zersetzung des Chlorwassers ist wahrscheinlich als eine Beschleunigung eines an sich sehr langsam verlaufenden Vorganges aufzufassen, denn auch im Dunkeln erfolgt der Vorgang merklich und das chemische Gleichgewicht liegt so, dass verdünnte Salzsäure und Sauerstoff ein beständigeres Gebilde darstellen, als eine wässerige Chlorlösung.

* Die verschiedenen Arten Licht wirken nicht gleich stark auf Chlorwasser; die roten Strahlen zeigen sich nahezu unwirksam, während die blauen und violetten, sowie die unsichtbaren Strahlen von noch kleinerer Wellenlänge, die ultravioletten Strahlen, eine viel grössere Wirkung zeigen. Ähnliche Verhältnisse beobachtet man in vielen anderen Fällen photochemischer Wirkung. Die Strahlen kurzer Wellenlänge deshalb als die chemisch besonders wirksamen anzusehen, wäre indessen irrtümlich. Das Strahlengebiet, in welchem die grösste chemische Wirkung entfaltet wird, hängt ganz und gar von dem chemischen Vorgange ab, welcher durch das Licht beeinflusst wird. Der wichtigste photochemische Vorgang insbesondere, die Assimilation in den grünen Pflanzen, geht am kräftigsten im gelben und roten Lichte vor sich.

* Vergleicht man diesen Vorgang mit dem S. 172 geschilderten, wo aus Chlorwasserstoff und Sauerstoff Chlor und Wasser entstanden, so scheint in dem letzten Satze ein Widerspruch zu liegen, denn dort fand gerade der entgegengesetzte Vorgang statt, und Chlor neben Wasser waren beständiger, als Chlorwasserstoff neben Sauerstoff. Der Unterschied liegt darin, dass es sich dort um gasförmigen Chlorwasserstoff handelte, hier aber um eine verdünnte wässerige Lösung des Chlorwasserstoffs. Die Beständigkeit einer Verbindung ist im Zustande der Lösung häufig viel grösser, als im reinen Zustande, und so können sich die chemischen Reaktionen leicht umkehren, je nachdem der eine oder der andere Zustand vorliegt.

Chlorhydrat. Das Phasengesetz. Wenn man gasförmiges Chlor in Eiswasser einleitet (am besten schwimmen einige Stücke Eis in der Flüssigkeit), so scheidet sich bald ein grünlicher krystallinischer Stoff aus, welcher aus Chlor und Wasser gemäss der Formel $Cl_2 + 8\,H_2O$ besteht und Chlorhydrat genannt wird. Dieser Stoff ist bei Atmosphärendruck nur bis $+ 9{\cdot}6^0$ beständig; wird er höher erwärmt, so zerfällt er in Chlor, welches als Gas entweicht, und in (mit Chlor gesättigtes) Wasser, welches zurückbleibt. Erhöht man den Druck, so kann man das Chlorhydrat bei noch höheren Temperaturen erhalten; vermindert man ihn, so wird die Temperatur der Beständigkeit des Hydrats nie-

driger. Zu jeder Temperatur gehört also ein bestimmter Druck des Chlorgases, damit das Hydrat bestehen kann.

Die Verhältnisse zeigen die grösste Ähnlichkeit mit den Verhältnissen einer verdampfbaren Flüssigkeit (S. 124), wo auch die Möglichkeit, dass Flüssigkeit und Dampf nebeneinander bestehen, an einen bestimmten Druck gebunden ist, der mit steigender Temperatur wächst, aber von den relativen oder absoluten Mengen der beiden Formen nicht abhängig ist. Auch in diesem Falle ist das Bestehen des Chlorhydrats neben gasförmigem Chlor und Lösung nur durch eine Beziehung zwischen Druck und Temperatur geregelt, und die Mengenverhältnisse haben keinen Einfluss.

Nur insofern besteht ein Unterschied, dass beim Gleichgewicht nicht zwei Phasen (S. 134) vorhanden sind, sondern drei, nämlich Chlorhydrat, gesättigte wässerige Lösung von Chlor und gasförmiges Chlor. Dies rührt daher, dass wir es nicht mehr mit dem Gleichgewicht eines einzigen Stoffes zu thun haben, wie beim Wasser, sondern mit dem zweier Stoffe, Wasser und Chlor. In demselben Masse, als die Zahl der Stoffe zunimmt, wächst auch die Zahl der Phasen, die nebeneinander bestehen können.

Ebenso, wie Wasser neben Dampf oder neben Eis, d. h. zwei Phasen des Wassers bei verschiedenen Temperaturen nebeneinander bestehen können, drei Phasen, nämlich Wasser, Dampf und Eis, aber nur bei einer einzigen Temperatur, so können in diesem Falle drei Phasen nebeneinander bei verschiedenen Temperaturen bestehen, und es muss einen einzigen Punkt geben, bei dem vier Phasen vorhanden sein können. Einen solchen Punkt findet man, wenn man Eis als vierte Phase annimmt. Bei der Temperatur von $-0{\cdot}24^{0}$ können in der That Eis, Chlorhydrat, Chlorwasser und Chlorgas nebeneinander bestehen. Diese Möglichkeit findet aber nur bei dieser einen Temperatur statt; erhöht man sie, so verschwindet das Eis, und wir behalten drei Phasen übrig; vermindert man sie, so verschwindet das Chlorwasser, indem es in Eis und Chlorhydrat übergeht, und es bleiben wieder drei Phasen übrig.

Ebenso wie die Temperatur ist der Druck in diesem Punkte bestimmt. Er beträgt 24·4 cm. Vermehrt man ihn, so verschwindet das gasförmige Chlor; vermindert man ihn, so verschwindet eine der anderen Phasen.

Alle diese Verhältnisse sind denen bei einem Stoffe ganz ähnlich, nur ist die Zahl der Phasen um eine vermehrt, um ebensoviel, als die Zahl der Bestandteile vermehrt worden ist. Es handelt sich hier um ein ganz allgemeines Gesetz, das von W. Gibbs aufgestellt worden ist. Dies „Phasengesetz“ wird durch die Formel ausgedrückt:

$$P + F = B + 2.$$

Hierin bedeutet P die Zahl der Phasen, F die Zahl der Freiheiten in dem S. 134 angegebenen Sinne. B ist die Zahl der Bestandteile in dem betrachteten Gebilde. Bei einem Bestandteile ist die Summe der Phasen und der Freiheiten drei, d. h. einphasige Gebilde haben zwei,

zweiphasige eine und dreiphasige keine Freiheit, wie das bei den Verhältnissen des Wassers (und jedes anderen Stoffes, der in verschiedenen Zuständen auftreten kann) gezeigt worden ist. Bei Gebilden aus zwei Bestandteilen gehören vier Phasen dazu, damit ein Gebilde ohne Freiheit entsteht, und jedes dreiphasige hat eine Freiheit; hierfür hat uns Wasser und Chlor eben ein Beispiel gegeben. Von diesem wichtigen Gesetze werden sich in der Folge vielfache Anwendungen ergeben.

Chemische Eigenschaften des Chlors. Das Chlor ist ein Stoff von grosser chemischer Wirksamkeit, die es unähnlich dem Sauerstoff bereits bei gewöhnlicher Temperatur entfaltet. Dies rührt nicht sowohl daher, dass bei der Wirkung des Chlors auf andere Stoffe viel mehr Energie verfügbar würde, als bei den entsprechenden Vorgängen mit Sauerstoff; diese ist im Gegenteil ziemlich gleich gross. Die grössere chemische Thätigkeit des Chlors ist vielmehr darauf zurückzuführen, dass seine Reaktionen bei gewöhnlicher Temperatur viel geschwinder verlaufen, als die des Sauerstoffs.

Von dieser Wirkungsbereitschaft kann man sich durch Verbrennungsversuche überzeugen, die ganz ähnlich aussehen, wie die mit Sauerstoff, für die aber die anderen Stoffe nicht erst entzündet zu werden brauchen. Sie entzünden sich vielmehr von selbst.

So gerät ein Knäuel von unechtem Goldschaum (der hauptsächlich aus Kupfer besteht) alsbald ins Glühen, wenn er in eine Flasche mit Chlor geworfen wird, und es bildet sich die Chlorverbindung des Kupfers. Das Metall Antimon bildet einen Feuerregen, wenn man es in Gestalt eines feinen Pulvers in Chlor fallen lässt. Phosphor, den man in Chlor einträgt, entzündet sich gleichfalls von selbst und verbrennt mit fahler Flamme zu einem grünlichweissen, festen Stoff, der sich an den Wänden der Flasche absetzt.

Verbrennung ohne Sauerstoff. Man sieht hier Erscheinungen mit all den wesentlichen Merkmalen der Verbrennungen im Sauerstoffgase. Es ist daraus der Schluss zu ziehen, dass zu einer Verbrennung im weiteren Sinne nicht die Verbindung mit Sauerstoff erforderlich ist. Vielmehr können auch andere chemische Vorgänge zu solchen Erscheinungen führen, wenn sie schnell genug und mit der Entwickelung von so viel Wärme verlaufen, dass dadurch die Reaktionsprodukte bis zum Glühen, d. h. auf mindestens 500^0 erhitzt werden.

Wenn sich dabei gasförmige Stoffe bilden, so entsteht die Erscheinung der Flamme, die vom glühenden Gase gebildet wird; im anderen Falle sieht man nur glühende flüssige oder feste Massen, wie bei der Verbrennung des Eisens (S. 66).

Hält man sich gegenwärtig, was S. 67 über die schnellen Verbrennungen gesagt worden ist, so sieht man alsbald ein, dass die charakteristischen Erscheinungen bei der Wirkung des Chlors darauf beruhen, dass hier bereits bei gewöhnlicher Temperatur die Geschwindigkeit der chemischen Vorgänge grosse Werte hat.

Chlorüre und Chloride. Ähnlich wie in den bereits erwähnten Fällen vermag sich das Chlor mit den meisten Elementen zu verbinden. Insbesondere sind es die Metalle, welche alle fähig sind, solche Verbindungen zu geben. Die Namen dieser Verbindungen werden entweder einfach durch die Zusammenstellung der beiden Namen unter Voranstellung des Chlors gebildet, wie Chlorkupfer, Chlorantimon. Oder man fügt zu dem Namen des anderen Elementes das Wort Chlorid, wie Kupferchlorid, Antimonchlorid. Die letztere Namenbildung gestattet ausserdem noch, mehrere Stufen zu unterscheiden, wenn das Chlor im stande ist, verschiedene Verbindungen mit demselben Element zu bilden. Man nennt dann die chlorärmere Verbindung Chlorür, die reichere Chlorid.

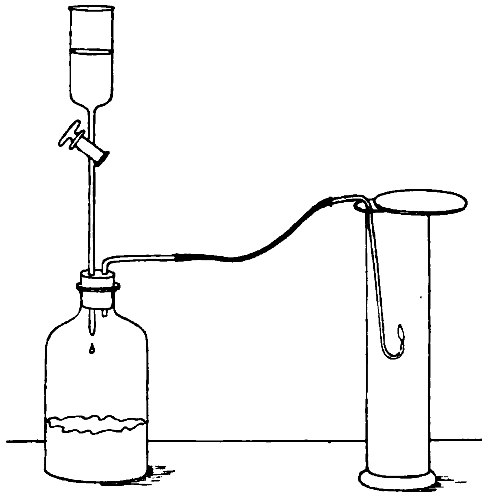


Fig. 60.

Sollen noch mehr Stufen ausgedrückt werden, so wird die unterste noch mit Subchlorür, die oberste mit Super-, Hyper- oder Perchlorid bezeichnet.

Von den verschiedenen Verbindungen, die aus dem Chlor entstehen können, soll hier noch ein Beispiel erwähnt werden. Wenn man das Metall Natrium in eine Röhre bringt, durch welche man unter Erwärmen einen Chlorstrom leitet, so verbinden sich beide Elemente mit grosser Heftigkeit und unter starker Wärmeentwickelung. Das Produkt dieses Vorganges erweist sich als ein weisser krystallinischer Stoff, der sich leicht in Wasser auflöst, einen salzigen Geschmack hat und in keiner Beziehung vom gewöhnlichen Kochsalz verschieden ist. Kochsalz hat also mit seinem chemischen Namen Chlornatrium oder Natriumchlorid zu heissen, da es aus den Elementen Chlor und Natrium entsteht.

Chlor und Wasserstoff. Eine der wichtigsten Verbindungen des Chlors ist die mit Wasserstoff. Zündet man einen ausströmenden Wasser-

stoffstrahl an und führt die Flamme in einen Cylinder mit Chlor, Fig. 60, so brennt der Wasserstoff fort; nur ändert sich die Farbe der Flamme aus blau in ein weissliches Grün. Das Brennen dauert einige Zeit fort; schliesslich verlöscht die Flamme und die grünliche Farbe des Chlors im Cylinder ist verschwunden. Statt dessen ist ein farbloses Gas vorhanden, welches bei der Berührung mit der feuchten Luft dicke weisse Nebel bildet und vom Wasser viel leichter aufgenommen wird, als Chlor. Spült man den Cylinder mit Wasser aus, so erhält man eine stark sauer schmeckende Flüssigkeit, welche blaues Lackmuspapier nicht entfärbt, wie es Chlor thut, sondern seine Farbe in rot verwandelt.

Was bei dieser Verbrennung des Wasserstoffs in Chlor entsteht, lässt sich absehen. Wir haben die Salzsäure als einen Stoff kennen gelernt, aus welchem man Chlor und Wasserstoff erhalten kann; demnach ist als Produkt der Wechselwirkung zwischen beiden wieder Salzsäure zu erwarten.

In der That zeigt die wässerige Lösung unseres Verbrennungsproduktes dieselben Eigenschaften wie die Salzsäure. Sie schmeckt im verdünnten Zustande stark sauer und rötet blaues Lackmuspapier. Zwar giebt es noch eine Anzahl anderer Stoffe, welche die gleichen Eigenschaften haben; doch kann man sich auch durch Reaktionen, die der Salzsäure allein zukommen, davon überzeugen, dass bei der Verbrennung des Wasserstoffs in Chlor in der That nur Salzsäure entsteht.

Indirekte Salzsäurebildung. Die Verbindung des Chlors mit dem Wasserstoff kann nicht nur entstehen, wenn das letztere Element im freien Zustande vorliegt, sondern es bildet sich Chlorwasserstoff auch in zahlreichen Fällen bei der Einwirkung des Chlors auf andere wasserstoffhaltige Verbindungen.

Ein Beispiel hierfür ist bereits in der Zersetzung des Wassers durch Chlor im Lichte (S. 175) gegeben worden. In auffälligerer Weise lässt sich ein solcher Vorgang zeigen, wenn man ein mit Terpentinöl benetztes Stück Papier in eine Flasche mit Chlor bringt. Terpentinöl besteht aus Wasserstoff und Kohlenstoff; mit ersterem verbindet sich das Chlor nach wenigen Augenblicken unter starker Erhitzung und dunkelroter Flammenerscheinung; der Kohlenstoff wird gleichzeitig in Gestalt eines schwarzen Russes ausgeschieden. Dass Chlorwasserstoff hierbei entstanden ist, ergiebt sich, wenn man den Flascheninhalt mit Wasser ausspült; er zeigt ganz dieselben Eigenschaften, wie das Produkt der Verbrennung des Wasserstoffs in Chlor.

Auf den gleichen Verhältnissen beruht das Brennen einer Wachskerze im Chlor. Wachs besteht gleichfalls hauptsächlich aus Wasserstoff und Kohlenstoff (nebst etwas Sauerstoff). Bringt man eine brennende Wachskerze in eine Flasche mit Chlor, so brennt sie fort; dabei wird aber die Flamme düsterrot und stösst grosse Mengen von Russ oder Kohle aus, da unter diesen Umständen das Chlor sich nicht mit dem

Kohlenstoff zu verbinden vermag. Auch in diesem Falle lässt sich die Entstehung des Chlorwasserstoffs leicht nachweisen.

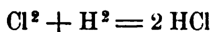
Auf der Fähigkeit, wasserstoffhaltigen Stoffen den Wasserstoff zu entziehen und sie somit zu zerstören, d. h. in andere Stoffe zu verwandeln, beruhen einige wichtige technische Anwendungen des Chlors.

Einerseits dient das Chlor zum Bleichen. Die pflanzlichen Fasern, aus denen Gewebe und Papier hergestellt werden, sind meist nicht farblos, wie man sie für den Gebrauch, bez. für anderweitige Färbung haben will, sondern enthalten natürliche Farbstoffe, die man aus ihnen entfernen muss. Hierzu werden sie mit Chlor behandelt, welches den Farbstoffen Wasserstoff entzieht und sie in andere, ungefärbte Verbindungen verwandelt.

Gleichzeitig mit dieser wasserstoffentziehenden Wirkung findet eine *oxydierende* durch das Chlor statt. Diese beruht auf der Mitwirkung des Wassers, welches, wie wir bereits gesehen haben, durch das Chlor unter Sauerstoffabscheidung zersetzt wird. Geschieht dieser Vorgang in Gegenwart anderer Stoffe, welche Sauerstoffverbindungen bilden können, so entstehen diese besonders leicht, d. h. die Stoffe werden oxydiert.

Andererseits wird das Chlor zum Desinfizieren und Sterilisieren verwendet. Auch diese Wirkung beruht auf der Wasserstoffentziehung, bez. Oxydation, welche übelriechende und sonst schädliche Stoffe durch Chlor erfahren. Insbesondere ist das Chlor ein heftiges Gift gegenüber den kleinen Lebewesen, durch deren Thätigkeit Fäulnis, Verwesung u. dergl. verursacht werden, und welche bei der Verbreitung gewisser Krankheiten eine Rolle spielen. Die Anwendung des Chlors für solche Zwecke wird leider dadurch sehr eingeschränkt, dass es auch den höheren Organismen gegenüber ein sehr schädlicher Stoff ist und bei etwas erheblicherer Einwirkung bedenkliche Erscheinungen hervorrufen kann.

Die Zusammensetzung des Chlorwasserstoffs. Die Verbindung des Chlors mit dem Wasserstoff ist dem Gesetz von Gay-Lussac über die einfachen Raumverhältnisse bei der Wechselwirkung zwischen Gasen (S. 145) gleichfalls unterworfen. In der That verbindet sich Chlor und Wasserstoff zu *gleichen* Raumteilen und das entstandene Chlorwasserstoffgas nimmt denselben Raum ein, welchen die gemischten Gase vorher eingenommen hatten. Während also bei der Bildung des Wasserdampfes eine Raumverminderung von drei Teilen auf zwei eingetreten war, liegt hier eine Verbindung ohne Raumänderung vor. Man erhält also das Normalgewicht des Chlorwasserstoffgases als die Hälfte von der Summe der Normalgewichte des Chlors und des Wasserstoffs. In Zahlen ist diese Rechnung



$$Cl^2 + H^2 = 2\,HCl$$

$$70{\cdot}90 + 2{\cdot}02 = 2 \times 36{\cdot}46.$$

Von diesen Verhältnissen kann man sich sowohl durch Zerlegung des Chlorwasserstoffs oder auf *analytischem* Wege, wie auch durch

Bildung des Chlorwasserstoffs aus seinen Elementen, oder auf synthetischem Wege überzeugen.

Wenn man einen elektrischen Strom mittels zweier Platinplatten durch Salzsäure hindurchleitet, so erscheint an der einen Platinplatte Chlor, an der anderen Wasserstoff. Der elektrische Strom liefert die Energie, welche bei der Bildung des Chlorwasserstoffs aus Chlor und Wasserstoff und bei der Auflösung des Chlorwasserstoffgases in Wasser frei geworden war, wieder zurück und macht es so möglich, dass sich die beiden Elemente in freiem Zustande abscheiden. Die Einzelheiten dieses Vorganges werden später den Gegenstand eingehender Betrachtungen bilden; an dieser Stelle begnügen wir uns mit dem Ergebnis, dass durch den elektrischen Strom die Salzsäure zerlegt wird und ihre Elemente sich getrennt entwickeln.

Der Versuch wird in dem Apparat Fig. 56, S. 145, ausgeführt. Leitet man durch Schliessung des elektrischen Stromes den Vorgang ein, nachdem man den Apparat mit starker Salzsäure gefüllt hat, so sieht man anfangs nur an der einen Elektrode sich Gas entwickeln, welches Wasserstoff ist. An der anderen Elektrode entsteht nur eine gelbgrüne Färbung, weil das entwickelte Chlor sich in der Salzsäure auflöst. Allmählich wird diese an Chlor gesättigt und das Gas entwickelt sich regelmässig an beiden Platten oder „Elektroden“.

Nachdem man die ersten Anteile der Gase durch Öffnen der Hähne hat austreten lassen, überzeugt man sich leicht, dass gleichzeitig die beiden Schenkel des Apparates sich gleichförmig mit Gas füllen, dass also in der That bei der Zerlegung der Salzsäure gleiche Raumteile der beiden Gase entstehen.

Dass das eine Gas Wasserstoff ist, ergiebt sich leicht aus der blauen Flamme, mit welcher es an der Luft verbrennt. Das andere Gas macht sich als Chlor schon durch seine Farbe kenntlich; der Geruch und die bleichende Wirkung auf ein Stück Lackmuspapier bestätigen die Diagnose.

Bildung des Chlorwasserstoffs aus den Elementen. Stellt man andererseits ein Gemisch von gleichen Raumteilen Chlor und Wasserstoff her, so kann man dieses ebenso wie Knallgas durch einen elektrischen Funken entzünden, und es verwandelt sich unter Explosion vollständig in Salzsäure. Dabei sind indessen einige merkwürdige Erscheinungen zu beachten.

Ein Gemenge von gleichen Raumteilen Chlor und Wasserstoff, das man der eben erwähnten Ähnlichkeit wegen auch Chlorknallgas nennt, geht in Chlorwasserstoff nicht nur durch Temperaturerhöhung über; vielmehr hat auch das Licht die Eigenschaft, diese Verbindung hervorzurufen. Schwaches Licht, wie gedämpftes Tageslicht in einem Zimmer wirkt ziemlich langsam; starkes Licht wie Sonnenstrahlen rufen dagegen eine so schnelle Wirkung hervor, dass eine heftige Explosion eintritt.

Man kann den Versuch folgender Gestalt ausführen. Man füllt eine Flasche aus weissem Glase in der gewöhnlichen Weise mit Chlor und

eine andere von gleichem Inhalte mit Wasserstoff. In einem nur durch eine ferne Kerze beleuchteten Raume setzt man die mit Wasserstoff gefüllte Flasche mit der Mündung nach unten auf die Chlorflasche, nachdem von beiden die Stopfen entfernt waren. Zur besseren Dichtung kann man einen Kautschukring dazwischen legen und zur bequemeren Handhabung die beiden Flaschen mit einem Bügel zusammenspannen, Fig. 61. Durch mehrfaches Umwenden der Flaschen bringt man eine Vermischung des Inhaltes hervor, nimmt sie dann auseinander, verschliesst sie mit ihren Stopfen und wickelt sie in schwarzes Papier oder setzt sie in lichtdichte Papphülsen.

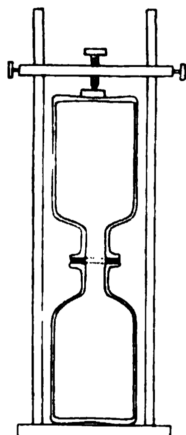


Fig. 61.

Bringt man die eine von diesen Flaschen in das unmittelbare Sonnenlicht, mit der Vorsicht, dass durch die herumfliegenden Glassplitter kein Schaden angerichtet werden kann, so erfolgt eine heftige Explosion. Wird dagegen die andere Flasche in einer nicht zu hellen Zimmerecke unbedeckt stehen gelassen, so geht scheinbar gar nichts in ihr vor sich. Nach einiger Zeit jedoch, die von der Stärke des Lichtes abhängt, ist die grüne Farbe des Chlors verschwunden und der Inhalt der Flasche zeigt sich farblos. Wird nun der Hals der Flasche unter Quecksilber gebracht, und der Stopfen entfernt, so tritt weder Gas aus, noch Quecksilber ein, zum Zeichen, dass die Verbindung beider Gase ohne Raumänderung vorgegangen ist[1]).

Bringt man jetzt die Flasche über Wasser, so stürzt sich das Wasser, indem es den Chlorwasserstoff auflöst, mit grosser Geschwindigkeit in die Flasche hinein. Gewöhnlich bleibt ein kleiner Gasrückstand, weil es unter den Umständen des Versuches weder möglich ist, die Gase rein, noch genau im richtigen Verhältnisse anzuwenden. Das Wasser zeigt durch seinen sauren Geschmack und die Rotfärbung von blauem Lackmuspapier, dass Salzsäure entstanden ist.

Elektrolytisches Chlorknallgas. Bequemer und unabhängig vom Sonnenlicht kann man die gleichen Verhältnisse folgendermassen beobachten. In dem Gefässe A, Fig. 62, das mit zwei Elektroden von Kohle (dünne Bogenlichtkohle) oder Platin versehen ist, wird konzentrierte Salzsäure durch den elektrischen Strom zersetzt. Die entstehenden Gase mischen sich unter diesen Umständen alsbald, und nachdem man

[1]) Zuweilen tritt etwas Quecksilber hinein, wenn die Gase nicht trocken waren und ein Teil des entstandenen Chlorwasserstoffs sich in dem vorhandenen Wasser gelöst hat. Man muss deshalb für Trockenheit der Gase sorgen und füllt die Flasche mit Wasserstoff am einfachsten gleichfalls durch Verdrängen, indem man sie umgekehrt aufstellt und das Gas durch eine bis oben reichende Röhre einleitet.

die Entwickelung eine halbe oder ganze Stunde hat andauern lassen im richtigen Raumverhältnisse. In den Kugeln, zu denen die Gasleitungsröhre ausgeblasen ist, befinden sich einige Tropfen Wasser, die zur Befreiung des Gases von mitgerissener Salzsäure dienen. An die Röhre schliesst sich eine Reihe aus dünnem Glase geblasener und durch dünnwandige Kapillaren verbundener Glaskugeln; sie mögen 4 bis 6 cm Durchmesser haben. Durch Verdrängung füllen sie sich mit Chlorknallgas; da dieses schwerer als Luft ist, stellt man die Kugelreihe aufrecht und leitet das Gas von unten ein. Alles dies muss bei Ausschluss des Tageslichts bei schwachem Licht vorgenommen werden; am bequemsten

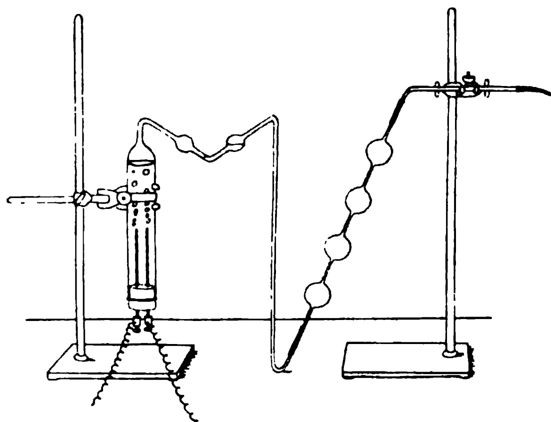


Fig. 62.

dient dazu eine Lampe mit gelbem Cylinder, wie sie zu photographischen Zwecken angewendet werden. Nach mindestens halbstündigem Durchleiten des Gases, wobei man für die Abführung des Überschusses sorgt, verschliesst man vorläufig die beiden Enden der Kugelreihe mit Wachspfropfen und geht nun dazu über, die Kugeln voneinander abzuschmelzen.

Obwohl das Chlorknallgas durch Hitze zur Explosion gebracht wird, kann man mittels eines kleinen Gasflämmchens die Kapillaren ohne Gefahr in der Flamme erweichen und durch Ausziehen verschliessen. Das unmittelbar erhitzte Gas verbrennt freilich zu Chlorwasserstoff; weil aber die entwickelte Wärme durch die Glaswände der Röhre aufgenommen wird, setzt sich die Verbrennung nicht in die Kugeln fort.

Mit den so hergestellten Chlorknallgaskugeln kann man nun die beschriebenen Versuche gleichfalls ausführen; eine Explosion derselben ist ganz unbedenklich, da die leichten Glassplitter kaum Schaden anrichten können. Statt durch Sonnenlicht kann man die Explosion auch durch das Licht von verbrennendem Magnesium hervorrufen, entweder indem man Magnesiumpulver in eine ein Centimenter weite Glasröhre

schüttet und in eine Flamme bläst, oder durch Benutzung einer Lampe, wie sie zu photographischen Blitzlichtaufnahmen Anwendung finden.

Photochemische Wirkungen. Aus den geschilderten Versuchen geht hervor, dass die Wirkung des Lichtes auf das Chlorknallgas ähnlich wie die auf das Chlorwasser (S. 175) darin besteht, dass die Geschwindigkeit der Verbindung der beiden Bestandteile durch das Licht erhöht wird. Wie wiederholt auseinandergesetzt worden ist, haben wir Grund anzunehmen, dass in jedem Gebilde, in welchem ein chemischer Vorgang erfolgen könnte, ein solcher auch thatsächlich stattfindet, wenn auch oft nur mit unmessbar geringer Geschwindigkeit. Auch für das Chlorknallgas werden wir eine solche Annahme machen dürfen, und die Wirkung des Lichtes besteht darin, dass diese unmessbar kleine Geschwindigkeit bis zur Messbarkeit vergrössert wird.

In der That ist durch entsprechende Untersuchungen nachgewiesen worden, dass die Geschwindigkeit des Überganges von Chlorknallgas in Salzsäure proportional der Stärke des einwirkenden Lichtes erfolgt.

* Die Art dieser Einwirkung ist noch ziemlich dunkel. Man darf nicht etwa annehmen, dass die Energie des Lichtes aufgewendet werden muss, um den Vorgang zu ermöglichen. Bei der Verbindung der Gase wird keineswegs Energie verbraucht; es wird im Gegenteil eine ziemlich beträchtliche Energiemenge frei, wie aus den Explosionserscheinungen und der freiwilligen Fortpflanzung der Entzündung durch eine Röhre, an derem einen Ende sie hervorgerufen ist, sich ergiebt. Aus der Beobachtung, dass ganz trockenes Chlorknallgas kaum lichtempfindlich ist, im Verein mit einigen anderen Thatsachen, wird wahrscheinlich, dass es sich hier um einen verwickelteren Vorgang unter Mitwirkung der Elemente des Wassers handelt.

Salzsäure. Die Salzsäure kommt im Handel als eine wasserähnliche Flüssigkeit vor, die in reinem Zustande farblos ist, als rohe Salzsäure dagegen gewöhnlich durch eine Verunreinigung mit Eisen gelb aussieht. Sie ist nicht die reine Verbindung Chlorwasserstoff, sondern eine Auflösung davon in Wasser. Der reine Chlorwasserstoff ist ein Gas und lässt sich als solches nur schwer verwenden und versenden. Man benutzt daher eine Lösung in Wasser, welche etwas mehr als ein Drittel ihres Gewichts Chlorwasserstoff enthält. Lösungen, die so viel und mehr Chlorwasserstoff enthalten, rauchen an der Luft, indem sie Gas verlieren; Lösungen, die weniger als 20 Prozent Chlorwasserstoff enthalten, rauchen bei Zimmertemperatur nicht mehr.

Um das reine Chlorwasserstoffgas aus seiner Lösung, der käuflichen Salzsäure zu gewinnen, muss man dieser das Wasser entziehen. Als Hilfsmittel für solche Zwecke haben wir bereits die konzentrierte Schwefelsäure kennen gelernt; demzufolge besteht unser Apparat aus einer mit konzentrierter Schwefelsäure gefüllten Flasche, durch deren Stopfen ein Tropftrichter und eine Gasleitungsröhre geht. Die Röhre des Tropftrichters ist zu einer schmalen Spitze ausgezogen und reicht

bis auf den Boden der Flasche; er ist mit rauchender Salzsäure gefüllt. Lässt man durch Öffnen des Hahnes die Salzsäure langsam zur Schwefelsäure treten, so bemächtigt diese sich des Wassers und der Chlorwasserstoff entweicht gasförmig.

Der obere Teil der Entwickelungsflasche färbt sich nicht; folglich ist das Chlorwasserstoffgas farblos. Über Wasser kann man es nicht auffangen, auch durch Verdrängen lässt es sich schlecht sammeln, da es nur wenig schwerer als Luft ist. Dagegen kann man es über Quecksilber sammeln, da es dieses nicht angreift, wenn beide Stoffe rein sind.

* Die Anwendung des Quecksilbers zum Aufsammeln solcher Gase, welche vom Wasser reichlich aufgelöst werden, rührt von Priestley (1780) her und war ihrerzeit eine wichtige Erfindung, da sie unmittelbar zur Kenntnis einer ganzen Anzahl von Gasen führte, die vom Wasser aufgelöst werden, und von denen man deshalb nichts wissen konnte. Die Quecksilberwanne, welche für solche Arbeiten dient, wird gewöhnlich aus Porzellan hergestellt und erhält eine solche Form, dass man möglichst wenig von dem ziemlich teuren Metall zu ihrer Füllung braucht.

Eigenschaften des Chlorwasserstoffs. Chlorwasserstoff ist ein farbloses Gas, dessen Dichte 36·5 beträgt, entsprechend der Formel HCl. Es ist daher ein wenig schwerer, als Luft. Durch Druck und Kälte lässt es sich in eine Flüssigkeit verwandeln; bei -113^0 wird es fest. Die Flüssigkeit siedet unter Atmosphärendruck bei -80^0; bei 0^0 beträgt ihr Druck 2·8 Atm.

Flüssiger Chlorwasserstoff ist eine farblose, ziemlich indifferente Flüssigkeit, die von der chemischen Reaktionsfähigkeit, welche man an der wässerigen Lösung beobachten kann, nicht viel erkennen lässt. Die Flüssigkeit wirkt weder auf die Metalle ein, noch rötet sie Lackmus, noch zeigt sie bei sorgfältigem Ausschluss von Wasser eine der anderen Eigenschaften der Säuren. Dieser merkwürdige Gegensatz gegen das Verhalten der wässerigen Lösung ist von grosser Bedeutung und wird später seine Erklärung finden.

Von den weiteren Eigenschaften des Chlorwasserstoffgases ist die auffälligste seine grosse Löslichkeit in Wasser. Bei Zimmertemperatur nimmt ein Raumteil Wasser 450 Raumteile des Gases auf. Bei der Auflösung wird eine grosse Menge Wärme frei, welche auf einen Vorgang zwischen dem Wasser und dem Chlorwasserstoffgase deutet. Dieser Vorgang ist besonderer Art und wird später genauere Erörterung finden.

Man kann die grosse Löslichkeit des Chlorwasserstoffs in Wasser zeigen, indem man mittels einer unten gekrümmten Pipette etwas Wasser durch das Quecksilber zu dem in einem Cylinder aufgefangenen Gase bläst. Augenblicklich erhebt sich das Quecksilber und füllt, wenn das Gas rein war, alsbald den Cylinder wieder an. Gewöhnlich bleibt allerdings eine Luftblase übrig, da es sehr schwer hält, die letzten Spuren fremder Gase zu beseitigen.

Das hinzugebrachte Wasser hat sich durch die Auflösung des Chlorwasserstoffs in Salzsäure verwandelt. Bringt man ein Stückchen Magnesiummetall unter das Quecksilber, und lässt es zur Salzsäure aufsteigen, so zerlegt es diese, indem es sich mit dem Chlor verbindet und den Wasserstoff in Freiheit setzt. Wenn die Gasentwickelung zu Ende ist, überzeugt man sich leicht, dass das Gas Wasserstoff ist, und dass sein Raum die Hälfte von dem des Chlorwasserstoffgases beträgt[1]).



Fig. 63.

Auflösung des Chlorwasserstoffs in Wasser. Leitet man das Chlorwasserstoffgas in grösseren Mengen in Wasser, um wässerige Salzsäure herzustellen, so muss man wegen der Heftigkeit der Auflösung einige Vorsichtsmassregeln anwenden. Der Apparat dazu ist in Fig. 64 abgebildet. In A wird das Chlorwasserstoffgas entwickelt; B ist eine leere Waschflasche, C eine mit Wasser zur Hälfte gefüllte. Die beiden Flaschen sind so gegeneinander geschaltet, dass das Gas in B durch die kurze Röhre ein- und durch die lange austritt; C empfängt umgekehrt das Gas durch die lange Röhre. Wenn das Gas sich entwickelt, füllt es erst die leere Flasche B an, und tritt dann in C über, um sich im

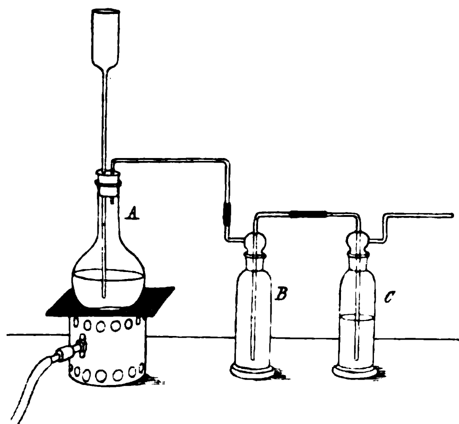


Fig. 64.

Wasser aufzulösen; die beigemischte Luft entweicht aus der kurzen Röhre. Stockt nun durch irgend einen Zufall die Gasentwickelung, so würde das

[1]) Damit der Versuch gelingt, muss der Apparat vorher sorgfältig getrocknet sein, da sonst der Raum des Chlorwasserstoffs wegen seiner grossen

Wasser, wenn die Flasche B nicht vorhanden wäre, durch die Auflösung des Gases bis in die Entwickelungsflasche A zurückgelangen; es könnte Explosion durch die Einwirkung des Wassers auf konzentrierte Schwefelsäure erfolgen, und jedenfalls würde der Versuch verdorben sein. Hiergegen schützt die Flasche B; das Wasser kann beim Rücktritt nur bis dorthin gelangen, und bei weiterer Druckverminderung in A tritt Luft aus C durch die in B enthaltene Flüssigkeit ein. Steigert sich in A wieder der Druck, so wird die Flüssigkeit zuerst wieder von B nach C hinübergedrückt, und die Auflösung geht regelmässig vor sich.

Ausser der eben beschriebenen Schutzvorrichtung giebt es noch manche andere gegen das Zurücksteigen der Flüssigkeit in den Entwickler. Eine der einfachsten besteht in der Anbringung eines offenen Trichterrohres im Stopfen des Entwickelungsapparates selbst (Fig. 64). Die Wirkungsweise bei Unterdruck kann man sich leicht selbst zurechtlegen.

Wenn man etwas grössere Mengen Chlorwasserstoff in Wasser auflöst, so steigt wegen der dabei entwickelten Wärme die Temperatur der Lösung zu unerwünschter Höhe. Man kühlt dann die Lösung, indem man die Flasche in kaltes Wasser setzt oder mit Eis umgiebt.

Bei der technischen Darstellung der Salzsäure wird der Chlorwasserstoff natürlich nicht auf die von uns benutzte Weise hergestellt. Man erhält ihn durch die Einwirkung der Schwefelsäure auf Kochsalz, nach einem chemischen Vorgange, dessen Theorie erst später entwickelt werden kann.

Chlorwasserstoff und Wasser. Die meisten Gase lösen sich in Wasser viel weniger reichlich auf, als der Chlorwasserstoff, und befolgen dabei ein von Henry entdecktes Gesetz, demzufolge die gelöste Menge dem Drucke proportional ist. Im Falle der Chlorwasserstoffsäure ist dies Gesetz auch nicht annähernd erfüllt; vielmehr wird der grösste Teil der Säure unabhängig vom Drucke aufgenommen, und die Vermehrung des Druckes bewirkt nur eine geringe Vermehrung des Gehaltes.

Dies Verhalten deutet darauf hin, dass bei der Lösung der Chlorwasserstoffsäure noch ein besonderer chemischer Vorgang eintritt. Dieser besteht darin, dass die Elemente der Chlorwasserstoffsäure in wässeriger Lösung in einen anderen Zustand übergehen. Es ist sehr bemerkenswert, dass wasserfreier flüssiger Chlorwasserstoff nicht die Eigenschaften einer Säure zeigt (S. 186), obwohl er die Elemente einer solchen enthält; dies rührt daher, dass diese charakteristischen Eigenschaften von den Bestandteilen des Chlorwasserstoffs erst ausgeübt

---

Löslichkeit im Wasser zu klein erscheint. Auch darf man nicht versäumen, das Gas auf gleichen Druck wie früher zu bringen, am einfachsten, indem man den Cylinder unter dem Quecksilber verschliesst, in ein grosses Gefäss mit Wasser überträgt und so weit senkt, dass das Wasser aussen und innen gleich hoch steht. Dabei ist vorausgesetzt, dass auch beim Messen des Chlorwasserstoffs über Quecksilber dieser unter Atmosphärendruck gestanden hat.

werden, wenn diese durch die Lösung in Wasser in den anderen Zustand übergeführt worden ist.

Wenn also Chlorwasserstoff in Wasser aufgelöst wird, so treten zwei Vorgänge ein. Ein Teil der Säure, der um so grösser wird, je verdünnter die Lösung ist, geht in den neuen Zustand über; ein anderer Teil löst sich unverändert als Chlorwasserstoff. Der erste Teil folgt nicht dem Henryschen Gesetze der Gasauflösung, sondern nur der zweite; daher nimmt die gelöste Menge viel langsamer zu, als der Druck.

Hiermit hängt noch eine andere merkwürdige Erscheinung zusammen. Chlorwasserstoff im reinen Zustande siedet unter Atmosphärendruck bei — 102°; Wasser siedet bei + 100°. Man sollte daher vermuten, dass wässerige Lösungen von Salzsäure Siedepunkte zwischen beiden Temperaturen zeigen würden. Dies ist aber nur für sehr konzentrierte Lösungen der Fall; verdünntere sieden im Gegenteil höher als Wasser, so dass durch den Zusatz des sehr leichtflüchtigen Stoffes zum Wasser die Flüchtigkeit nicht erhöht, sondern vermindert wird.

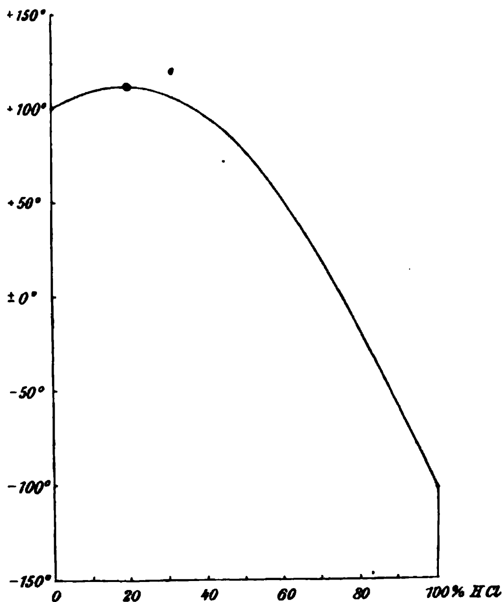


Fig. 65.

Die Abhängigkeit zwischen Zusammensetzung und Siedepunkt ist durch die Linie Fig. 65 dargestellt, in welcher horizontal die Prozentgehalte an Chlorwasserstoff, vertikal die Siedepunkte bei Atmosphärendruck abgemessen sind. Wie man sieht, erreicht die Linie bei 20 % Gehalt einen höchsten Punkt mit 110°, und alle anderen Gemische sieden niedriger, als die Säure von 20 %.

Dies bewirkt folgendes Verhalten beim Destillieren. Wir schicken voraus, dass ein Gemisch sich beim Destillieren offenbar nur in solchem Sinne ändern kann, dass sein Siedepunkt steigt, denn es muss der leichter flüchtige, also niedriger siedende Teil zuerst übergehen und der Rückstand muss daher notwendig höher sieden, als das ursprüngliche Gemisch. Liegt nun der Gehalt einer Säure unter 20 %, so muss leichter siedende, verdünntere Säure übergehen, und es bleibt stärkere, höher siedende zurück. Dies dauert so lange, bis der Rückstand den

Gehalt von 20 % hat. Eine solche Säure kann keinen höher siedenden Rückstand hinterlassen, denn sie ist selbst die höchstsiedende. Daher muss sie unverändert destillieren, wie es der Versuch auch ergeben hat.

Geht man umgekehrt von einer Säure aus, die mehr als 20 % enthält, so muss eine reichere Säure überdestillieren, denn die ärmere hat den höheren Siedepunkt und bleibt daher zurück. Auch diese Trennung geht aber nicht ins Unbegrenzte, denn wenn wieder der Gehalt von 20 % erreicht ist, so kann sich keine Säure von höherem Siedepunkte mehr bilden, weil es keine solche giebt, und die Flüssigkeit muss unverändert destillieren.

Man kann also von einer Säure beliebiger Konzentration ausgehen; wenn man sie destilliert, bleibt schliesslich im Rückstande immer die Säure von 20 %, und im Destillate findet sich verdünntere oder konzentriertere Säure, je nachdem man von einer Säure ausgegangen war, die weniger oder mehr als 20 % enthielt.

* Es ist häufig der Irrtum begangen worden, dass man diese konstant siedende Säure für eine bestimmte chemische Verbindung gehalten hat. Sie ist keine solche, denn die Zusammensetzung der konstant siedenden Säure ist vom Drucke abhängig, bei dem man die Destillation ausführt. Bei 2·3 Atm. ist sie 18 % und bei 0·066 Atm. 23 %.

* Vielmehr wird man auf Grund der eben durchgeführten Überlegungen den allgemeinen Satz aussprechen können, dass jede Lösung mit konstanter Zusammensetzung destillieren wird, deren Siedepunkt höher liegt, als der der beiderseits benachbarten Lösungen. Man überzeugt sich durch eine ganz ähnliche Überlegung leicht, dass auch Lösungen, deren Siedepunkt niedriger liegt, als der der beiderseits benachbarten Lösungen, durch Destillation nicht zu trennen sind. Nur erscheint hier die Lösung von unveränderlicher Zusammensetzung nicht im Rückstande, sondern im Destillat.

* Die bei der Salzsäure geschilderten Verhältnisse erklären schliesslich eine Erscheinung, die beim Chlorwasserstoffgase sehr auffällig ist und bei der konzentrierten Salzsäure sich gleichfalls bemerkbar macht: das Rauchen dieser Stoffe an der Luft. Man weiss, dass heisses Wasser an der Luft raucht oder Nebel bildet, weil es mehr Wasserdampf infolge seiner höheren Temperatur entsendet, als sich bei der Lufttemperatur im dampfförmigen Zustande erhalten kann. Aber Wasser von der Temperatur der Luft bildet nie Nebel, denn es kann überhaupt nicht mehr Wasserdampf aussenden, als im Dampfzustande in der Luft enthalten sein kann. Konzentrierte Salzsäure raucht dagegen auch ohne Erwärmung.

* Die Ursache ist, dass der verdampfende Chlorwasserstoff in der Luft Wasserdampf findet, mit dem er eine Flüssigkeit bildet, deren Dampfdruck viel kleiner ist, als der der konzentrierten Säure. Diese Lösung muss sich daher in Gestalt eines Nebels niederschlagen. Verdünnte Säure raucht deshalb nie, weil ihre Dämpfe mit dem Wasser-

dampf der Luft keine schwerer flüchtige Lösung bilden können, da sie wasserreicher sind, als die schwerflüchtige Säure von 20 %. Andererseits raucht die konzentrierte Säure nur an feuchter Luft; bringt man in eine Flasche, deren Innenraum mit Schwefelsäure ausgetrocknet ist, noch so konzentrierte Säure, so sieht man keine Spur von Rauch oder Nebel.

* Aus diesen Überlegungen kann man schliessen, dass jeder Stoff, der mit Wasser eine Lösung (oder Verbindung) von erheblich höherem Siedepunkt bilden kann, an feuchter Luft rauchen muss, während dies bei Stoffen, die diese Eigenschaft nicht haben, nie eintreten darf. Es wird sich später häufig Gelegenheit finden, diesen Satz anzuwenden und zu bestätigen.

Eigenschaften der Säuren. Die Salzsäure oder wässerige Lösung des Chlorwasserstoffs ist eine starke Säure. Unter dem Namen Säure wird eine ganze Reihe von Eigenschaften zusammengefasst, welche Stoffen von verschiedener Zusammensetzung gemeinsam zukommen. Die am längsten bekannte von diesen Eigenschaften ist der saure Geschmack, von dem wir ja wissen, dass sehr verschiedene Stoffe ihn besitzen. Eine zweite Eigenschaft, welche alle sauerschmeckenden Stoffe zeigen, ist die Fähigkeit, den Lackmusfarbstoff (S. 157) rot zu färben. Eine dritte gemeinsame Eigenschaft ist, bei der Berührung mit gewissen Metallen, wie Zink oder Magnesium, Wasserstoff zu entwickeln.

Diese letzte Eigenschaft ist für uns die wichtigste von allen. Dass sie allen sauren Stoffen zukommt, kann man prüfen, indem man saure Flüssigkeiten aller Art, wie Essig, saure Fruchtsäfte, verdünnte Salzsäure oder Schwefelsäure, aufgelöste Citronensäure u. s. w. mit Magnesiumpulver zusammenbringt. In allen Fällen beobachtet man eine mehr oder weniger starke Gasentwickelung, und eine Prüfung des Gases zeigt uns, dass es Wasserstoff ist.

Führen wir den Namen Säuren für die Stoffe mit diesen Eigenschaften ein, so können wir sagen, dass alle Säuren Wasserstoff enthalten, den sie bei der Einwirkung des Magnesiums entwickeln. Man könnte den Einwand erheben, dass der Wasserstoff aus dem Wasser stamme, in welchem alle die Säuren aufgelöst waren; indessen wissen wir von der Salzsäure bereits, dass sie Wasserstoff enthält, und von allen anderen Säuren hat die chemische Analyse das Gleiche gezeigt. Andererseits wirkt Wasser bei Zimmertemperatur nicht merklich auf Magnesium ein.

Nicht alle Wasserstoffverbindungen haben die eben geschilderten Eigenschaften; dem Wasser gehen sie ab, und ebenso dem Weingeist, Steinöl, Stearin u. s. w., von deren Wasserstoffgehalt man sich leicht überzeugen kann, wenn man sie entzündet und über die Flamme ein reines, trockenes Glas hält: es beschlägt alsbald mit einem Tau von Wassertröpfchen. Es muss also mit dem Wasserstoff der Säuren noch die S. 188 erwähnte besondere Bewandtnis haben, durch welche er Eigen-

schaften erhält, die nur ihnen zukommen. Diese besonderen Verhältnisse werden alsbald erläutert werden.

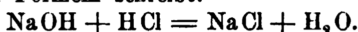
Säuren und Basen. Die Eigenschaften, welche uns zur Erkennung der Säuren gedient haben, verschwinden, wenn man den sauren Flüssigkeiten Natron (S. 158) zufügt. Am deutlichsten ist dies bei der Farbänderung von Lackmus erkennbar. Verdünnte Salzsäure wird durch einen Tropfen Lackmuslösung rot gefärbt; fügt man nun allmählich eine Natronlösung dazu, so bleibt die Farbe anfangs unverändert; dann zeigen sich beim Natron blaue Flecke in der Flüssigkeit, die beim Umrühren verschwinden, und schliesslich wird die ganze Flüssigkeit plötzlich blau. Bei vorsichtiger Arbeit kann man leicht erkennen, dass die Blaufärbung durch einen einzigen Tropfen der Natronlösung hervorgerufen wird.

Gleichzeitig sind alle anderen Eigenschaften der Säuren verschwunden. Die Flüssigkeit schmeckt nicht mehr sauer und entwickelt mit Magnesium keinen Wasserstoff. Gleiche Versuche lassen sich mit allen anderen Säuren anstellen.

Es muss demnach ein chemischer Vorgang bei der Wechselwirkung zwischen Salzsäure und Natron stattgefunden haben. Das Ergebnis findet sich, wenn man die Flüssigkeit abdampft: man erhält einen Rückstand, der in allen Eigenschaften sich als Kochsalz erweist.

Nun wissen wir, dass Kochsalz aus Chlor und Natrium besteht (S. 179). Wenn Natron und Salzsäure Kochsalz geben, so müssen die übrigen in ihnen enthaltenen Stoffe in irgend etwas anderes übergegangen sein. Diese anderen Stoffe sind: Wasserstoff aus der Salzsäure und Sauerstoff plus Wasserstoff aus dem Natron. Das ergiebt aber die Zusammensetzung des Wassers, und Wasser ist in der That das zweite Produkt bei der Einwirkung des Chlorwasserstoffs auf Natron.

Deutlicher übersieht man die Verhältnisse, wenn man den chemischen Vorgang in Formeln schreibt:



$$NaOH + HCl = NaCl + H_2O.$$

Ebenso kann man sich durch den Versuch von der Wasserbildung überzeugen. Leitet man über einige Natronstückchen trockenes Chlorwasserstoffgas, so entsteht unter starker Erwärmung Wasserdampf, den man verdichten kann, und im Rückstande bleibt nach genügender Einwirkung Kochsalz.

Stoffe, welche ähnlich wie Natron die Eigenschaften der Säuren aufheben und neue Stoffe unter gleichzeitiger Bildung von Wasser entstehen lassen, giebt es noch viele. Sie lassen sich, soweit sie in Wasser löslich sind, leicht dadurch erkennen, dass sie den durch Säuren geröteten Lackmusfarbstoff wieder blau färben und den Säuren die Fähigkeit nehmen, mit Magnesium oder anderen Metallen Wasserstoff zu entwickeln. Es sind dieselben Stoffe, welche wir früher (S. 159) als Verbindungen von Metallen mit Hydroxyl kennen gelernt und Basen genannt haben.

* Der Name Base oder Basis (Grundlage) rührt daher, dass diese Stoffe den nichtflüchtigen Bestandteil der Salze darstellen, während die meisten Säuren sich durch Erhitzen mehr oder weniger leicht austreiben lassen. Der gegen Hitze beständigere Teil wurde früher als der wichtigere angesehen und Grundlage oder Basis genannt.

Verbindungsverhältnisse zwischen Säuren und Basen. Der Vorgang, welcher zwischen Basen und Säuren erfolgt und der zu der Bildung eines Salzes neben Wasser führt, setzt ein ganz bestimmtes Mengenverhältnis zwischen beiden voraus. Wenn wir zu einer Säure Basis fügen, so wird so viel von dem Wasserstoff verschwinden, als zur Wasserbildung mit dem Hydroxyl erforderlich ist, nämlich 1·01 g Wasserstoff auf 17·01 g Hydroxyl. So lange noch Wasserstoff im Überschuss ist, wird die Flüssigkeit saure Reaktion zeigen, denn diese wird durch die Gegenwart der anderen Stoffe nicht gestört. Man wird bei stetigem Zusatze der Basis schliesslich auf einen Punkt kommen, wo alle Säure verschwunden ist und noch keine Base im Überschuss ist. Eine solche Flüssigkeit wird also weder die Reaktionen der Säuren, noch die der Basen zeigen, insbesondere wird sie Lackmus weder blau, noch rot färben, sondern ihm seine violette Farbe belassen. Man nennt eine solche Flüssigkeit neutral. Diese Eigenschaft hat das reine Wasser und haben die Lösungen der meisten Salze. Beispielsweise bildet das Kochsalz neutrale Lösungen.

* Man kann sich dieser Erscheinungen zu manchen Zwecken bedienen. Wenn es sich darum handelt, aus Säuren und Basen Salze zu bilden, so dient Lackmus, am besten auf Papier aufgetragen, um zu bestimmen, ob die Bestandteile in richtigen Verhältnissen angewendet worden sind; so lange blaues Lackmuspapier noch rot gefärbt wird, fehlt es an Basis; wird rotes blau gefärbt, an Säure.

* Ebenso kann Lackmuspapier als Kennzeichen dienen, ob ein vorhandenes Salz frei von Verunreinigung mit Säure oder Basis ist.

Wechselseitige Messung der Säuren und Basen. Die wichtigste Anwendung aber ist die zur Messung der Menge oder Konzentration von Säuren oder Basen. Benutzt man immer dieselbe Lösung von Natron, so wird die Menge davon, die man zum Neutralisieren verschiedener Lösungen einer Säure braucht, den Säuremengen proportional sein.

Das hierauf beruhende Messverfahren wird folgendermassen ausgeführt. Die Natronlösung kommt in eine Röhre von 1 bis 2 cm Durchmesser, welche durch aufgeätzte Striche in Kubikcentimeter und deren Bruchteile geteilt und unten mit einem Hahn verschlossen ist. Für die meisten Zwecke dient ein Stückchen Gummischlauch, das durch einen messingenen Quetschhahn zusammengedrückt wird; der besseren Regelung des Ausflusses wegen ist unten noch eine schmal ausgezogene Glasröhre eingesteckt. Man nennt den Apparat eine Bürette, Fig. 66 (S. 194).

Um die Menge der Säure in einer gegebenen Probe, z. B. von verdünnter Salzsäure, zu messen, versetzt man sie mit einem Tropfen Lackmuslösung, füllt die Bürette bis an den Nullpunkt der Teilung mit Natronlösung und sorgt dafür, dass in dem Hahn und der Auslaufspitze keine Luftblasen vorhanden sind. Dann lässt man das Natron zur Säure fliessen, bis deren rote Farbe plötzlich in blau überschlägt. Das Herannahen dieses Augenblicks lässt sich voraussehen, da kurz vorher blaue Stellen entstehen, wo das Natron in die Säure fliesst; sie verschwinden anfangs noch beim Umrühren. Man setzt dann das Natron tropfenweise zu und kann bis auf einen Tropfen die Menge abmessen, bei der eben Blaufärbung eintritt. An der Teilung der Bürette lässt sich die verbrauchte Menge der Natronlösung ablesen und daraus die Säuremenge berechnen.

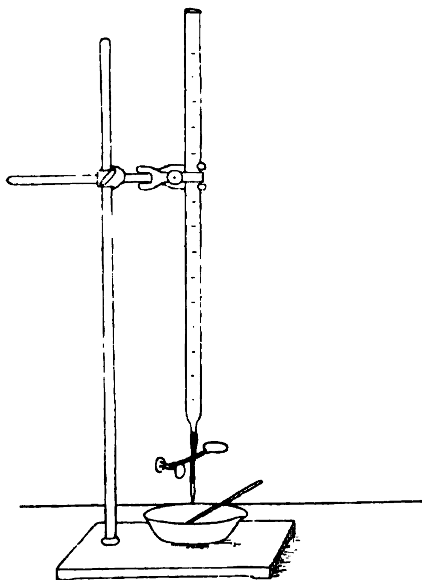


Fig. 66.

Zu diesem Zwecke muss man den Gehalt der Natronlösung kennen. Gewöhnlich stellt man sie so dar, dass ein Verbindungsgewicht gleich 40·06 g Natron in einem Liter Wasser gelöst ist; eine solche Lösung nennt man normal. Dann ist gerade ein Liter dieser Lösung erforderlich, um so viel Säure zu neutralisieren, als 1·01 g Wasserstoff enthält, also z. B. 36·46 g Chlorwasserstoff. Hat man n ccm der Natronlösung verbraucht, so hat demnach $\frac{n \times 36{\cdot}46}{1000}$ g Salzsäure vorgelegen.

Gewöhnlich handelt es sich nicht um die Bestimmung der absoluten Menge Säure, sondern um die der Konzentration gegebener Lösungen. Um diese zu ermitteln, hat man die in einer bestimmten Menge der Lösung enthaltene Säure zu messen. Man kann diese Menge abwägen, bequemer aber ist es, sie dem Raume nach zu messen. Hierzu dienen Apparate (Fig. 67), die man Pipetten nennt. Sie bestehen aus schmalen Glasröhren, die in der Mitte erweitert sind. Ihre Grösse ist so bemessen, dass sie bis zu einer an ihrem Halse befindlichen Marke eine runde Zahl von Kubikcentimetern enthalten. Man füllt sie durch Aufsaugen bis über die Marke, verschliesst sie dann mit dem Zeigefinger und lässt die Flüssigkeit bis genau zur Marke auslaufen.



Fig. 67.

Dann entleert man ihren Inhalt in das Gefäss, in welchem die Messung vorgenommen werden soll.

Durch die Ausführung der Neutralisation aus der Bürette oder die „Titrierung" erfährt man den Gehalt der Säure in dem abgemessenen Volum und kann daraus leicht den Gehalt in der Volumeinheit oder die Konzentration berechnen. Haben wir z. B. s ccm Säure mit der Pipette abgemessen und n ccm normale Natronlösung verbraucht, so ist die Konzentration gleich $\frac{n}{s}$ Verbindungsgewicht im Liter, also n/1000 s im ccm. Ist M das Verbindungsgewicht, so ist Mn/1000 s die Gewichtsmenge im ccm.

Massanalyse. Man nennt diese Art der chemischen Messung durch Flüssigkeiten von bekanntem Gehalte Massanalyse und die Operation Titrieren. Das Verfahren ist nicht auf die gegenseitige Messung von Säuren und Basen beschränkt; es giebt vielmehr noch eine Anzahl Reaktionen, die in wässeriger Lösung unter Farbänderung oder anderen auffallenden Erscheinungen erfolgen. Auf alle solche kann man Verfahren der Massanalyse begründen.

Lösungen, welche ein Verbindungsgewicht des wirksamen Stoffes, in Grammen gerechnet, zu einem Liter gelöst enthalten, nennt man normal. Enthalten sie nur ein Zehntel dieser Menge, so heissen sie Zehntelnormal (n/10), u. s. w. Um die Lösungen herzustellen, wägt man die erforderlichen Mengen der Stoffe ab und bringt sie in Flaschen von dem gewünschten Rauminhalte. Durch eine ringförmige Marke am Halse der Flasche ist dieser Raum genau abgegrenzt, Fig. 68. Derartige Flaschen nennt man Messkolben.

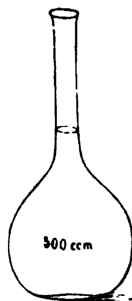
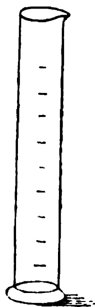


Fig. 68.


Fig. 69.

Schliesslich werden noch in der Massanalyse Messcylinder, Fig. 69, angewendet, wenn es sich darum handelt, grössere Flüssigkeitsmengen abzumessen, deren Volum nicht durch eine runde Zahl gegeben ist. Sie bestehen aus Fusscylindern, die mit einer aufgeätzten Teilung versehen sind.

Die Ionen. Es ist bereits mehrfach darauf hingewiesen worden, dass der Wasserstoff der Säuren sich wesentlich anders verhält, als der Wasserstoff anderer Verbindungen. Er zeigt immer die gleichen Reaktionen, unabhängig davon, welches die anderen Bestandteile der Säuren seien; insbesondere ist er immer durch Metalle verdrängbar und von ihm rührt die allen Säuren gemeinsame Rötung des Lackmusfarbstoffes her.

Ebenso zeigt das Hydroxyl der Basen übereinstimmende Eigenschaften. Es verursacht die Bläuung des geröteten Lackmusfarbstoffes und bedingt, dass bei der Einwirkung der Säuren sich neue Verbindungen,

Salze, unter gleichzeitiger Entstehung von Wasser bilden. Diese Eigenschaften kommen nur dem Hydroxyl der Basen zu, und andere Hydroxylverbindungen, die in grosser Zahl bekannt sind, zeigen sie nicht.

Eine ähnliche Unabhängigkeit der chemischen Eigenschaften von den Verbindungen, in denen sie enthalten sind, zeigt sich endlich bei den Salzen. Dies wird an folgendem Beispiel ersichtlich.

Wenn man zu einer verdünnten Lösung von Salzsäure etwas eines löslichen Silbersalzes, z. B. Silbernitrat oder Höllenstein (S. 60) zufügt, so erscheint sofort ein weisser Niederschlag, der sich beim Schütteln in Flocken zusammenballt, welche wie geronnene Milch aussehen, und welcher die Eigenschaft hat, sich am Licht grau zu färben.

Stellt man nun aus Salzsäure beliebige Salze her, indem man sie entweder durch Metalle zersetzt, oder mit Basen sättigt, so haben alle diese Salze die gleiche Eigenschaft; alle geben mit Silbersalzen diesen Niederschlag, und das Metall, mit dem die Chlorwasserstoffsäure das Salz gebildet hat, ist ohne Einfluss auf die Entstehung und Beschaffenheit dieses Niederschlages.

Ein solches Verhalten ist keineswegs allgemein. Im Wasser und Wasserstoffperoxyd haben wir Verbindungen kennen gelernt, welche Wasserstoff oder Hydroxyl enthalten, und doch nicht die Eigenschaften der Säuren oder Basen zeigen; ebenso giebt es zahlreiche Chlorverbindungen, welche durchaus keinen Niederschlag mit Silbersalzen geben.

Es erleichtert daher sehr die Übersicht über die chemischen Verhältnisse, wenn man die Stoffe mit derartigen gemeinsamen Reaktionen in eine besondere Klasse zusammenfasst. Wir nennen sie die Klasse der Salze im weiteren Sinne, indem wir Säuren und Basen einschliessen.

Salze sind somit dadurch gekennzeichnet, dass ihre Bestandteile in Lösungen Einzelreaktionen zeigen, welche unabhängig sind von dem anderen Bestandteil, der im Salze vorhanden ist. Und zwar ist dies Verhältnis wechselseitig: der andere Bestandteil zeigt gleichfalls seine eigenen Reaktionen, unabhängig vom ersten.

So zeigt die Chlorwasserstoffsäure einerseits die Eigenschaften ihres Bestandteils Chlor, indem sie mit Silberlösungen den oben beschriebenen Niederschlag giebt. Andererseits zeigt sie die Eigenschaften ihres Bestandteils Wasserstoff, indem sie mit Magnesium Wasserstoff entwickelt. Die erste Eigenschaft teilt sie mit allen salzartigen Verbindungen des Chlors, die zweiten mit allen salzartigen Verbindungen des Wasserstoffs, d. h. mit den Säuren.

Diese unabhängig voneinander reagierenden Bestandteile der Salze bezeichnet man mit dem Namen der Ionen. Der Name ist aus ihren elektrischen Eigenschaften herübergenommen, die alsbald erörtert werden sollen. In den Säuren ist somit Wasserstoff als Wasserstoffion vorhanden, in den salzartigen Chloriden das Chlor als Chlorion. Die Rötung des Lackmusfarbstoffes ist eine Eigenschaft, die dem Wasserstoffion zukommt, die Fällung der Silbersalze eine des Chlorions.

Von den gewöhnlichen Bestandteilen der chemischen Verbindungen unterscheiden sich die Ionen also dadurch, dass sie stets dieselben Eigenschaften haben, unabhängig von dem anderen Ion, mit dem zusammen sie auftreten; von den freien Elementen oder Verbindungen gleicher Zusammensetzung sind sie aber nicht minder durch den Umstand verschieden, dass sie erstens andere Eigenschaften haben, als diese, und dass sie nur paarweise vorkommen können. So ist das Ion Wasserstoff der Säuren ganz verschieden von dem gewöhnlichen gasförmigen Wasserstoff; während ersteres die mehrerwähnten Reaktionen der Säuren giebt, zeigt Wasserstoffgas keine von diesen, und während Wasserstoffgas gasförmig ist und sich nur in geringen Mengen in Wasser auflöst, ist Wasserstoffion nur in Lösung bekannt. Ferner kann man Wasserstoffion nur in wässerigen Lösungen irgend welcher Säuren beobachten, wo gleichzeitig mit ihnen die anderen Bestandteile der Säuren gegenwärtig sind, welche auch die Eigenschaften der Ionen haben. So muss das andere Ion der Chlorwasserstoffsäure Chlor sein, da sie gar keinen anderen Bestandteil enthält (S. 180). Dieses Chlorion hat wieder Eigenschaften, welche die gleichen sind, in welchen Verbindungen es auch vorkommt (S. 196). Auch in diesem Falle ist das Ion Chlor ganz verschieden von dem elementaren Chlor im gewöhnlichen Zustande. Es hat weder seine Farbe, noch seinen Geruch, noch die bleichenden Eigenschaften; es besteht auch nicht als Gas, sondern nur in Lösung.

Wir haben schon einen Fall kennen gelernt, in welchem zwei Stoffe gleiche chemische Zusammensetzung und doch ganz verschiedene Eigenschaften aufwiesen, nämlich Sauerstoff und Ozon. Die Thatsache wurde Allotropie genannt (S. 84). In gleicher Weise werden wir das Gas Wasserstoff von dem Wasserstoffion als zwei allotrope Zustände desselben Elements unterscheiden; das gleiche gilt für Chlor. Ebenso giebt es zusammengesetzte Ionen, welche gleiche chemische Zusammensetzung haben, wie andere Stoffe, die nicht Ionen sind, aber ganz andere Eigenschaften. Ein Beispiel bietet Hydroxyl und Wasserstoffperoxyd. Im Falle der zusammengesetzten Stoffe nennt man eine derartige Erscheinung I s o m e r i e statt Allotropie; zusammengesetzte Ionen sind also den gleich zusammengesetzten Nichtionen isomer.

* Der früher (S. 84) als wesentlich erkannte Unterschied zwischen allotropen Formen desselben Stoffes, dass in beiden der E n e r g i e i n h a l t verschieden ist, besteht auch für die Ionen und die gleich zusammengesetzten Nichtionen. Zwischen Chlor im Ionen- und im Gaszustande besteht ein bedeutender Unterschied der Energie in solchem Sinne, dass das Gas viel mehr Energie enthält, als das Ion. Beim Wasserstoff ist der Unterschied nur klein. Auch giebt es Fälle, wo umgekehrt das Ion mehr Energie enthält, als die andere Form.

Salze sind Elektrolyte. Nachdem die chemischen Verhältnisse der Salze uns dazu geführt haben, in ihnen eine besondere, durch das unabhängige Verhalten ihrer Bestandteile ausgezeichnete Klasse der

zusammengesetzten Stoffe zu sehen, entsteht die Frage, ob auch andere gemeinsame Eigenschaften der Salze mit diesen besonderen Verhältnissen verbunden sind. Die Antwort lautet bejahend; die Salze zeigen noch viele andere gemeinsame Eigenschaften, die wir später einzeln kennen lernen werden. Eine dieser Eigenschaften ist indessen so wichtig und bietet so weitgehende Aufklärungen dar, dass sie schon jetzt erörtert werden soll. Es ist dies das Verhalten der Salze gegen den elektrischen Strom.

Der Elektrizität gegenüber verhalten sich bekanntlich die Stoffe verschieden; es giebt Leiter derselben und Nichtleiter. Metalle sind Leiter, im Schwefel haben wir (S. 8) einen Nichtleiter kennen gelernt.

Die Leiter zerfallen wieder in zwei Klassen. Zu der ersten gehören die Metalle. Solche Leiter erfahren beim Durchgange eines elektrischen Stromes keine andere Veränderung, als dass sie erwärmt werden.

Leiter zweiter Klasse sind hauptsächlich wässerige Lösungen gewisser Stoffe. Sie erfahren gleichzeitig mit der Leitung des Stromes eine che-

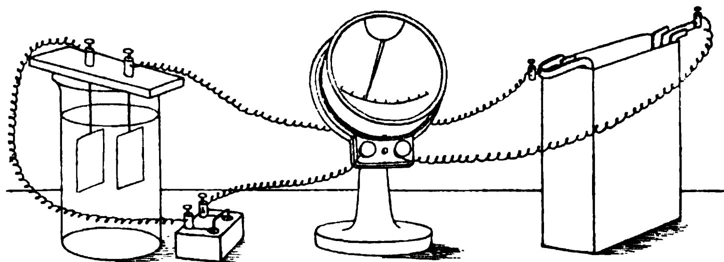


Fig. 70.

mische Veränderung, indem an den Stellen, wo sich die metallischen Leiter oder „Elektroden“ anschliessen, ihre Bestandteile chemisch getrennt und ausgeschieden werden.

Man nennt diese Erscheinung der chemischen Zersetzung durch den elektrischen Strom Eektrolyse, und die Stoffe, welche sie zeigen, die Leiter zweiter Klasse, Elektrolyte. Die metallischen Enden des Stromkreises, welche an den Elektrolyten grenzen, heissen Elektroden. An früherer Stelle ist von den Erscheinungen der Elektrolyse mehrfach Gebrauch gemacht worden, um auf einfache Weise die Bestandteile des Elektrolyts abzuscheiden und zu erkennen (S. 145 u. 182).

Die eingehende Erforschung der Stoffe, denen die Elektrolyteigenschaft zukommt, hat nun ergeben, dass dies die Ionenverbindungen oder Salze und nur diese sind. Salze sind Elektrolyte, d. h. die Fähigkeit, den elektrischen Strom unter Zersetzung zu leiten, ist untrennbar mit dem Vorhandensein unabhängig reagierender Bestandteile oder Ionen verbunden.

So ist z. B. Wasser kein Elektrolyt[1]). Man überzeugt sich davon in dem Zersetzungsapparate Fig. 70. Dieser besteht aus einem Becherglase, welches man mit der zu untersuchenden Flüssigkeit füllt und dem man den Strom eines galvanischen Elements (eines Accumulators) durch zwei Elektroden aus Platin zuführt. Man wählt das eben genannte Metall, weil es durch die Stoffe nicht angegriffen wird, die sich an der Elektrode ausscheiden; die meisten anderen Metalle sind nicht so widerstandsfähig. Um den Durchgang des Stromes zu erkennen, kann man sich eines beliebigen Stromanzeigers, z. B. einer elektrischen Klingel, bedienen. Eine gleichzeitige Messung des Stromes erzielt man, wenn man als Anzeiger einen Strommesser, ein Amperemeter (der Apparat muss noch Hundertstel Ampere anzeigen) benutzt.

Füllt man das Gefäss mit reinem Wasser und schliesst den Strom, so zeigt das Instrument keinen Ausschlag. Setzt man aber etwas Salzsäure, Natron oder Kochsalz zu der Flüssigkeit, so geht alsbald ein Strom durch, das Messinstrument zeigt einen Ausschlag und an den Elektroden entwickelt sich Gas.

Anionen und Kationen. Die genauere Untersuchung der Vorgänge in den Elektrolyten unter dem Einflusse des Stromes hat folgendes ergeben.

Der Wasserstoff der Säuren scheidet sich immer an der sogenannten negativen Elektrode aus, d. h. an der Elektrode, durch welche der positive Strom den Elektrolyt verlässt, um in die metallische Leitung überzugehen. An der gleichen Elektrode erscheinen die Metalle der Salze. Man kann dies leicht sehen, wenn man ein Silber- oder Kupfersalz in dem beschriebenen Apparate zersetzt; ersteres Metall bildet lange, nadelförmige Krystalle, letzteres überkleidet die Elektrode mit einem roten Überzuge, der die Farbe des reinen Kupfers zeigt.

Man nennt die Ionen, welche sich nach der negativen Elektrode begeben, um dort zur Ausscheidung zu kommen, Kationen[2]), und die Elektrode die Kathode. Wasserstoff bildet das Kation der Säuren; die Kationen der Salze und Basen sind die Metalle.

An der zweiten Elektrode erscheint bei der Elektrolyse der Salzsäure und der salzartigen Metallchloride Chlor, das man an seiner Farbe und seinen Reaktionen leicht erkennen kann. Man nennt die

---

[1]) Streng genommen ist Wasser allerdings ein Elektrolyt, aber es hat diese Eigenschaft in einem ausserordentlich geringen Grade. Ein Wasserwürfel von 1 qcm Querschnitt leitet noch schlechter, als ein Quecksilberprisma, welches bei 1 qcm Querschnitt eine Million Kilometer Länge hat. An späterer Stelle wird auf die Eigenschaften des Wassers eingegangen werden, welche von dieser kleinen Leitfähigkeit abhängen; hier ist davon abgesehen, um die Darstellung nicht zu verwickeln.

[2]) Der Name soll ausdrücken, dass diese Ionen im Sinne des elektrischen Stromes abwärts wandern.

Ionen, welche in solchem Sinne, entgegen den Kationen, sich bewegen, Anionen. Chlor ist also das Anion der Salzsäure und der Metallchloride. Die Elektrode, an der sich die Anionen ausscheiden, heisst die Anode.

Was sich an den Elektroden ausscheidet, ist hier zunächst der Kürze wegen mit dem Namen der Ionen bezeichnet worden. Man muss indessen im Auge behalten, dass die Ionen ihre Ionennatur nur innerhalb der Lösung behalten. An den Elektroden geht der elektrische Strom durch die metallischen Leiter weiter, während die Ionen an den Elektroden ausgeschieden werden. Dabei erfolgt an den Elektroden die Umwandlung der Ionen in die allotropen oder isomeren Formen (S. 197) und diese ist mit einer Veränderung ihrer elektrischen Verhältnisse verbunden, die wir zunächst betrachten wollen.

Das erste Gesetz von Faraday. Durch eine Reihe sorgfältiger Messungen hat Faraday (1833) das Gesetz festgestellt, dass die Menge der Stoffe, die an den Elektroden ausgeschieden werden, der Stärke des elektrischen Stromes, den man durch den Elektrolyten geschickt hat, in aller Strenge proportional ist. Daraus ergiebt sich die Auffassung, dass der Durchgang der Elektrizität durch den Elektrolyten an die gleichzeitige Bewegung der Ionen gebunden ist, so dass überhaupt kein Strom erfolgen kann, wenn nicht die Ionen ihn befördern.

Gemäss der eben angegebenen Beziehung zwischen der Richtung des Stromes und der chemischen Beschaffenheit der sich ausscheidenden Stoffe sind die Kationen (Wasserstoff und Metalle im Ionenzustande) als Träger positiver Elektrizitätsmengen aufzufassen, während Chlor als Ion negative Elektrizität befördert. An den Elektroden verlässt der Strom die Ionen, indem er sich im metallischen Leiter ohne gleichzeitige Bewegung von Stoffen fortpflanzt.

Man kann sich den Unterschied zwischen den Ionen und den aus ihnen entstehenden Elementen oder Verbindungen daher auch so veranschaulichen, dass man die Ionen als elektrisch geladene Stoffe ansieht, während die Stoffe im gewöhnlichen Zustande unelektrisch sind. Diese Auffassung ist eine gute Darstellung der thatsächlichen Verhältnisse, und man kann sie benutzen, ohne dass man auf die Art, in welcher in den Ionen die elektrische Ladung mit den Stoffen verbunden ist, näher eingeht. Mit der oben (S. 127) angegebenen Kennzeichnung, dass die Ionen von den gleich zusammengesetzten Nichtionen durch den Energieinhalt verschieden sind, steht diese neue Auffassung nicht im Widerspruch, denn ein elektrisch geladener Körper hat notwendig infolge seiner Ladung einen anderen Energieinhalt als der unelektrische.

Elektrische Einheiten. Um den Zusammenhang der chemischen und elektrischen Erscheinungen klar ausdrücken zu können, müssen hier einige Grundgesetze der Elektrizitätslehre in Erinnerung gebracht werden.

Durch verschiedene Mittel, wie galvanische Ketten, Dynamomaschinen, Thermosäulen u. s. w. kann man in Leitern der Elektrizität einen Vor-

gang hervorbringen, der ein elektrischer Strom heisst. Durch diesen kann man an beliebigen Stellen des Leiters Arbeiten aller Art, sowohl mechanische Leistungen, wie auch chemische Zersetzungen, Wärme oder irgend eine andere Energie hervorbringen; der elektrische Strom stellt also eine besondere Form der Energie dar.

Man kann den Strom messen, wenn man das eben ausgesprochene Gesetz von Faraday anwendet, nach welchem die durch einen Elektrolyten gehende Elektrizitätsmenge der gleichzeitig zersetzten Stoffmenge proportional ist. Schaltet man also in den Strom eine Zersetzungszelle ein, so ist z. B. die entwickelte Gasmenge ein Mass für die durchgegangene Elektrizitätsmenge. Unter Stromstärke versteht man die durchgegangene Elektrizitätsmenge, dividiert durch die dazu erforderliche Zeit, oder die in der Zeiteinheit durchgegangene Menge; die Stromstärke kann also durch die in der Zeiteinheit entwickelte Gasmenge gemessen werden.

Die Einheit der Elektrizitätsmenge heisst ein Coulomb; sie ist auf einem Wege bestimmt worden, der hier nicht dargelegt werden soll. Um das Coulomb auf ein uns geläufiges Mass zu beziehen, benutzen wir die Thatsache, dass für die Entwickelung von 1·01 g Wasserstoff 96540 Coulomb durch den Elektrolyten wandern müssen.

Ein Strom, welcher in jeder Sekunde ein Coulomb durch den Leiter führt, heisst ein Ampere. Damit also ein Strom von einem Ampere 1·01 g Wasserstoff entwickelt, muss er 96540 Sekunden oder 26 Stunden und 49 Minuten durch den Elektrolyten gehen.

Ein Strom ist durch seine Amperezahl allein nicht bestimmt, denn je nach der Beschaffenheit des Leiters kann ein Strom von gleich vielen Ampere doch sehr verschiedene Leistungen bewirken. Es verhält sich hiermit ebenso wie mit einem Wasserstrome, der je nach dem Drucke oder der Fallhöhe verschiedene Arbeiten bei gleicher Wassermenge leisten kann. Die dem Drucke entsprechende Grösse des elektrischen Stromes heisst Spannung, und ihre Einheit heisst Volt. Doch haben wir uns vorläufig mit dieser Grösse noch nicht zu beschäftigen.

Sehr schwache Ströme misst man nach Milliampere oder Tausendstelampere.

Im Handel kommen Apparate vor, die auf der magnetischen Wirkung des Stromes beruhen, und an denen man die Stromstärke unmittelbar in Ampere ablesen kann. Für chemische Zwecke ist ein Instrument, an dem man Milliampere ablesen kann, am geeignetsten; zur Messung stärkerer Ströme werden solchen Instrumenten Hilfsapparate (Nebenschlüsse) beigegeben, welche die Empfindlichkeit auf einen bestimmten Bruchteil, gewöhnlich ein Zehntel und ein Hundertstel reduzieren.

Das zweite Gesetz von Faraday. Aus dem Gesetz, dass die Ionen der Elektrolyte mit bestimmten Elektrizitätsmengen verbunden sind, kann man alsbald einige wichtige Schlüsse ziehen, welche eine wesentliche Ausdehnung der elektrochemischen Beziehungen gestatten.

Salzsäurelösung ist ein elektrisch neutraler Körper; wenn also das Ion Wasserstoff darin eine positive Ladung von diesem erheblichen Betrage hat, so müssen auch negative Elektrizitätsmengen von ganz demselben Betrage vorhanden sein. Diese befinden sich mit dem Chlor verbunden, das dadurch in Chlorion übergeht. Nach dem Gesetz der Verbindungsgewichte kommen auf 1·01 g Wasserstoff 35·46 g Chlor; folglich ist ein Mol oder 35·46 g Chlorion mit 96540 Coulomb negativer Elektrizität verbunden.

Ebenso sind aber auch alle Lösungen irgend welcher Salze elektrisch neutral; betrachtet man z. B. solche Mengen verschiedener Chloride, welche alle 35·46 g Chlor enthalten, so müssen die gleichzeitig vorhandenen Metallmengen alle unabhängig von ihrer Natur wieder je 96540 Coulomb positiver Elektrizität enthalten. Diese Metallmengen sind gleich den Verbindungsgewichten der betreffenden Metalle, die mit je einem Verbindungsgewicht Chlor verbunden sind; folglich können wir den allgemeinen Schluss aussprechen:

Die mit gleichen Elektrizitätsmengen verbundenen Mengen der verschiedenen Ionen stehen im Verhältnis der Verbindungsgewichte dieser Ionen.

In dieser Gestalt gilt der Satz allerdings nur, wenn die Verbindungsgewichte so gewählt werden, dass sie 1·01 g Wasserstoff oder 35·46 Chlor entsprechen. Es giebt aber Metalle, von denen ein Verbindungsgewicht sich mit zwei, drei oder mehreren Verbindungsgewichten Chlor vereinigt; bei ihnen ist die Elektrizitätsmenge ein entsprechendes Vielfaches und sie heissen mehrwertig; ebenso giebt es mehrwertige Anionen. Auf diese Verhältnisse wird später eingegangen werden.

Der eben ausgesprochene Satz ist gleichfalls von Faraday gefunden worden und heisst auch das Faradaysche Gesetz. Dieses enthält also zwei Gesetze, die zwar im Zusammenhange stehen, aber doch verschiedene Dinge betreffen. Fasst man alles Gesagte zusammen, so kann man es folgendergestalt aussprechen:

In den Elektrolyten bewegt sich die Elektrizität nur gleichzeitig mit deren Bestandteilen, den Ionen. Die bewegten Elektrizitätsmengen sind den Mengen der Ionen proportional und betragen 96540 Coulomb oder ein Vielfaches davon für ein Mol irgend eines Ions.

* Das Gesetz von Faraday hat eine gewisse Ähnlichkeit mit dem von Gay-Lussac über die Volume der Gase bei chemischen Verbindungen. Ebenso wie sich die im gleichen Volum vorhandenen Gasmengen wie die Verbindungsgewichte oder ihre Vielfachen verhalten, so verhalten sich die mit gleichen Elektrizitätsmengen verbundenen Ionenmengen wie die Verbindungsgewichte oder ihre Bruchteile.

* **Primäre und sekundäre Produkte der Elektrolyse.** Wenn man sehr verdünnte Salzsäure der Elektrolyse unterwirft, so erhält man an der Kathode zwar nach wie vor Wasserstoff, an der Anode aber

erscheint kein Chlor, sondern es tritt an seiner Stelle eine äquivalente Menge Sauerstoff auf.

Dies rührt daher, dass das Wasser durch Chlor unter Bildung von Chlorwasserstoff und Sauerstoff zersetzt wird, gemäss der Reaktion $2H_2O + Cl_2 = 4HCl + O_2$ (S. 175). Zwar erfolgt dieser Vorgang mit messbarer Geschwindigkeit nur im Lichte; wir dürfen aber hier wie in ähnlichen Fällen annehmen, dass auch ohne das Licht der Vorgang erfolgt, nur sehr langsam; in der That lässt er sich durch Platin und ähnliche Katalysatoren auch im Dunkeln bis zur Messbarkeit beschleunigen. Man fasst daher gewöhnlich das Auftreten des Sauerstoffs bei der Elektrolyse der verdünnten Salzsäure so auf, dass man annimmt, es werde zuerst Chlor entwickelt, welches dann auf das Wasser einwirkt und sich mit diesem zu Sauerstoff und Salzsäure umsetzt, und nennt demgemäss den Sauerstoff ein sekundäres Produkt der Elektrolyse.

Gegen diese Annahme lassen sich Bedenken geltend machen, die darauf hinauskommen, dass man durch den Strom Salzsäure zersetzen lässt, die sich unter gleichen Bedingungen unter Mitwirkung des vorhandenen Wassers wieder bilden soll. Man kann eine solche Annahme durch geeignete Betrachtungen vermeiden, doch sollen diese hier nicht angestellt werden, sondern es wird formell an der eben gegebenen Auffassung festgehalten werden, die zunächst keinen Nachteil bringt und die Betrachtung vereinfacht.

Solche sekundäre Produkte entstehen vielfach, wenn die Ionen nach ihrer Entladung nicht Stoffe darstellen, die unter den vorhandenen Umständen beständig sind.

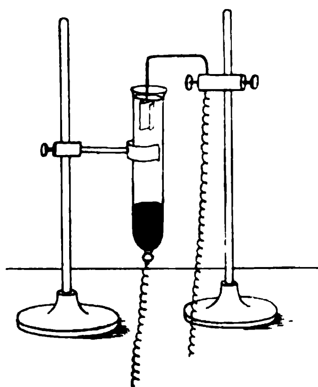
So werden, wie angegeben, Kupfer und Silber aus ihren Salzen als Metalle ausgeschieden; sie sind also primäre Produkte. Elektrolysiert man aber Chlornatrium, so erscheint (bei Anwendung konzentrierter Lösungen) zwar einerseits Chlor; an der Kathode erhält man aber nicht Natrium, sondern Wasserstoff. Dies geschieht, weil Natrium, das „primär" ausgeschieden würde, neben der wässerigen Lösung nicht bestehen kann, da es alsbald unter Wasserstoffentwickelung in Natron übergehen müsste (S. 86). Man kann also wieder annehmen, dass Natrium zwar abgeschieden wird, dass es aber im Augenblicke, wo es aus dem Ionenzustande in den metallischen übergeht, auf das Wasser unter Bildung der sekundären Produkte reagiert. In der That findet man auch Natron an der Kathode, denn wenn man rote Lackmuslösung zu der Flüssigkeit setzt, so färbt sie sich alsbald blau.

Unterwirft man eine Lösung von Natron oder Natriumhydroxyd der Elektrolyse, so tritt an der Kathode aus den eben angegebenen Gründen Wasserstoff auf. An der Anode entladet sich das Ion Hydroxyl, OH. Dies besteht für sich nicht, wohl aber ist die verdoppelte Verbindung O_2H_2 oder Wasserstoffperoxyd bekannt. Indessen entsteht auch dieser Stoff wegen seiner Unbeständigkeit nicht oder nur spurenweise; es findet vielmehr die Reaktion statt: $4OH = 2H_2O + O_2$,

und es erscheint freier Sauerstoff. Auch dieser ist also als ein sekundäres Produkt aufzufassen.

Das Faradaysche Gesetz bleibt notwendig erfüllt, ob die Ergebnisse der Elektrolyse primäre oder sekundäre sind. Denn im zweiten Falle sind die Mengen der sekundären Stoffe mit denen der primären immer durch einfache chemische Gleichungen verbunden, und es müssen von jenen daher notwendig Mengen entstehen, die den primären proportional und chemisch äquivalent sind.

Zuweilen kann man durch geringe Änderungen der Versuchsbedingungen die primären oder die sekundären Produkte nach Belieben erhalten. Ersetzt man z. B. bei der Elektrolyse des Natriumhydroxyds oder -chlorids die Kathode aus Platin durch eine solche von Quecksilber, Fig. 71, so scheidet sich kein Wasserstoff ab, sondern das Natrium löst sich im Quecksilber auf. Bringt man hernach das natriumhaltige Quecksilber in reines Wasser, so erfolgt langsam die Umsetzung $2Na + 2H_2O = 2NaOH + H_2$; es entweicht Wasserstoff, und die Flüssigkeit reagiert basisch.


Fig. 71.

Dissociation der Elektrolyte. Eine wichtige Thatsache, welche weiteres Licht über die Verschiedenheit zwischen Elektrolyten und Nichtelektrolyten wirft, ist die folgende. An früherer Stelle ist dargelegt worden, dass man das Normalgewicht der in Wasser löslichen Stoffe aus der Änderung bestimmen kann, welche der Gefrierpunkt des Wassers durch sie erleidet, und zwar giebt ein Mol irgend eines Stoffes, in einem Liter Wasser gelöst, eine Erniedrigung von 1·85°. Bestimmt man die Menge Salzsäure, welche eine solche Erniedrigung giebt, so findet man, dass dazu etwa 19 g ausreichen. Nun ist das kleinste Normalgewicht, welches man für Chlorwasserstoff annehmen kann, 36·46 als die Summe der Verbindungsgewichte von Chlor und Wasserstoff; auch ergiebt sich dieses Normalgewicht aus der Gasdichte des Chlorwasserstoffs (S. 181). Es liegen also hier neue Verhältnisse vor, die eine besondere Deutung verlangen.

Diese ergiebt sich, wenn man die Thatsachen in Betracht zieht, welche soeben bezüglich des selbständigen Verhaltens der Ionen dargelegt worden sind. In den anderen Wasserstoffverbindungen, wie sie z. B. im Steinöl, Weingeist, Wasser, Zucker u. s. w. vorliegen, kann man keine gemeinsame Eigenschaft nachweisen, die man auf die Anwesenheit von Wasserstoff zurückführen könnte. Erst wenn man diese Stoffe zerstört und durch Verbrennung Wasser aus ihnen bildet, kommt der Wasserstoffgehalt zu Tage. Ganz anders verhalten sich die Stoffe, die

Wasserstoffion enthalten; sie sind eben dadurch gekennzeichnet, dass sie immer die gleichen Eigenschaften aufweisen, die vom Wasserstoff herrühren. Der Ionenwasserstoff führt daher in diesen Stoffen eine selbständige Existenz, und lässt sich als solcher mit seinen Eigenschaften erkennen.

Hiernach werden wir schliessen, dass die Lösung der Chlorwasserstoffsäure thatsächlich zwei verschiedene Stoffe enthält, Wasserstoffion und Chlorion, während die gasförmige Chlorwasserstoffsäure wieder sicher nur die Verbindung und nicht die Bestandteile enthält. Eine Lösung von 36·46 g Chlorwasserstoff enthält daher nicht ein Mol der Verbindung, sondern zwei Mole, je eines der beiden Ionenarten. Deshalb giebt sie die doppelte Gefrierpunktserniedrigung. Auch diese Beobachtung zwingt also zu dem Schlusse, dass die Ionen als selbständige Stoffe aufzufassen sind.

Auch vom Standpunkte der Atomhypothese kann man sich die Verhältnisse ganz sachgemäss veranschaulichen. Die Untersuchungen über die Leitfähigkeit der Elektrolyte haben ergeben, dass sich die Bewegung der Elektrizität innerhalb dieser Flüssigkeiten ganz ebenso vollzieht, wie in metallischen Leitern, dass sie insbesondere ohne Arbeitsaufwand stattfindet, so lange die Stoffe nicht an den Elektroden ausgeschieden und umgewandelt werden. Die Elektrizität bewegt sich mit anderen Worten frei in den Elektrolyten. Da sich andererseits die Elektrizität nur gleichzeitig mit den Ionen bewegt (vgl. S. 200), so bleibt nur der Schluss übrig, dass auch die Träger der elektrischen Ladungen in den Elektrolyten, die Ionen, frei sind.

Eine wichtige Schlussfolgerung lässt sich alsbald aus diesen allgemeinen Betrachtungen ziehen: die Abweichungen vom Gesetz der Gefrierpunktserniedrigung und die elektrischen Leitfähigkeiten müssen einander parallel gehen; wo die eine auftritt, muss auch die andere vorhanden sein, und beide müssen in gesetzmässiger Abhängigkeit voneinander stehen. Die Erfahrung hat ergeben, dass diese Schlüsse vollkommen gerechtfertigt sind. Die Entdeckung dieser wichtigen Beziehung verdankt man dem schwedischen Forscher Arrhenius (1887).

Die Erscheinung, dass gewisse Stoffe (welche fortan mit dem Gesamtnamen der Salze bezeichnet werden sollen) in ihren wässerigen Lösungen in selbständige Anteile, die Ionen, zerfallen, bezeichnet man mit dem Namen der elektrolytischen Dissociation. Der Name ist im Anschlusse an den Namen Dissociation gebildet, der für den teilweisen Zerfall der Stoffe in einfachere Bestandteile lange im Gebrauch ist. Das Beiwort elektrolytisch weist auf die regelmässige Begleiterscheinung, die elektrische Leitfähigkeit, hin, die in allen Fällen vorhanden ist, wo diese Erscheinung auftritt.

Elektrolytische Lösungen. Die eben geschilderten Eigenschaften der Elektrolyte sind nur an Lösungen zu beobachten, und es entsteht die Frage, ob der Zustand der Lösung etwas mit der elektrolytischen

Dissociation zu thun hat. Die Antwort ist, dass dies in sehr weitgehendem Masse der Fall ist. Bei gewöhnlicher Temperatur zeigen nur gelöste Salze die Eigenschaft der elektrolytischen Leitfähigkeit in einigermassen entwickeltem Grade; reine Stoffe sind entweder Nichtleiter, oder äusserst schlechte Leiter. Dies gilt für alle drei Formarten, insbesondere für Flüssigkeiten. Bei höherer Temperatur fangen auch die reinen Stoffe, z. B. die gewöhnlichen Salze im geschmolzenen Zustande zu leiten an.

Ferner kommt die Eigenschaft der elektrolytischen Leitung hauptsächlich den wässerigen Lösungen zu. Lösungen in anderen Flüssigkeiten haben zuweilen auch elektrolytische Leitfähigkeit, doch ist diese im allgemeinen weit geringer als in wässeriger Lösung, so dass das Wasser in dieser Beziehung eine Ausnahmestellung einnimmt.

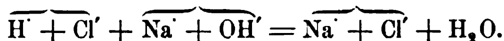
Sehr anschaulich werden diese Verhältnisse an dem Chlorwasserstoff. In reinem Zustande kann man Chlorwasserstoff als eine Flüssigkeit erhalten (S. 186), die aber keine sauren Eigenschaften zeigt, solange kein Wasser dazukommt. Metalle entwickeln aus ihr keinen Wasserstoff und sie verhält sich ziemlich indifferent. Erst wenn man den Chlorwasserstoff in Wasser auflöst, entwickeln sich die typischen Eigenschaften der Säuren; diese sind von der Bildung von Wasserstoffion abhängig, welche erst in wässeriger Lösung eintritt.

Da die meisten chemischen Reaktionen, insbesondere die zur Erkennung der verschiedenen Stoffe dienenden analytischen, in wässerigen Lösungen vorgenommen werden, so ist die Kenntnis des Ionenzustandes der Salze eine Sache von grösster Wichtigkeit. Es wird daher in Zukunft bei allen Verbindungen angegeben werden, ob sie Ionen bilden, und welche dies sind.

Die Namen der Stoffe im Ionenzustande werden (wie dies bisher schon geschehen ist) durch Anhängung der Endigung „ion“ an den Namen des betreffenden Stoffes gebildet.

Ferner wird sich zuweilen das Bedürfnis herausstellen, die Stoffe im Ionenzustande von den anderen zu unterscheiden. Hierzu sollen die Kationen mit einem Punkt, die Anionen mit einem Strich bezeichnet werden. $H^{\cdot}$ stellt also Wasserstoffion, Cl' Chlorion dar. Wegen der Notwendigkeit, dass in Lösungen chemisch gleichwertige Mengen von Kationen und Anionen anwesend sind (S. 202), muss jede vollständige chemische Gleichung, wenn in ihr Ionen vorkommen, auf derselben Seite des Gleichheitszeichens äquivalente Mengen von Kationen und Anionen enthalten.

So wird beispielsweise der Vorgang der Bildung des Chlornatriums aus Salzsäure und Natron durch die folgende Formel dargestellt werden müssen, wenn man die Vorgänge an den Ionen zur Anschauung bringen will.



$$\overbrace{H^{\cdot} + Cl'} + \overbrace{Na^{\cdot} + OH'} = \overbrace{Na^{\cdot} + Cl'} + H_2O.$$

Diese Formel lässt erkennen, dass bei dem Vorgange die Ionen Chlor und Natrium unverändert geblieben sind, wie denn in der That

ihre Reaktionen in der entstandenen Kochsalzlösung fortbestehen. Denn diese giebt einerseits mit Silbersalzen die für Chlorion charakteristische Fällung, und andererseits bildet es bei der Elektrolyse mit einer Quecksilberkathode eine Lösung von Natrium in Quecksilber, wie es das Natron auch thut (S. 204).

Die Ionen Hydroxyl und Wasserstoff sind dagegen verbraucht, weil sie sich zu dem nicht dissociierten Wasser (S. 199) verbunden haben. Daher ist sowohl die Reaktion des Wasserstoffions verschwunden, denn die Flüssigkeit reagiert nicht mehr sauer, wie auch die des Hydroxyls, denn auch die basischen Eigenschaften des Natrons sind nicht mehr nachweisbar.

Thermochemische Verhältnisse des Chlorwasserstoffs. Da Chlor in Wasserstoff verbrennt, so kann man die dabei entwickelte Wärme unmittelbar messen und erhält so die Gleichung



$$Cl_2 + H_2 = 2\,HCl + 2 \times 92\,J.$$

Diese Zahl gilt für die Entstehung von gasförmigem Chlorwasserstoff. Wenn man diesen in Wasser auflöst, so wird eine weitere, sehr bedeutende Wärmemenge entwickelt. Wir haben hier das Bedürfnis, den gelösten Chlorwasserstoff von dem gasförmigen zu unterscheiden, da diese beiden Formen, entsprechend der Verschiedenheit ihrer Eigenschaften, auch sehr verschiedene Energie besitzen.

Es ist üblich geworden, den Zustand der Lösung der Stoffe durch den Zusatz aq (aqua) zu kennzeichnen, wenn es sich um wässerige Lösungen handelt. Nun ist allerdings die Wärmeentwickelung bei der Auflösung des Chlorwasserstoffs verschieden, je nachdem die entstehende Lösung mehr oder weniger konzentriert ist. Dies geht einfach daraus hervor, dass konzentrierte Salzsäurelösung beim Verdünnen noch eine ziemlich bedeutende Wärmemenge entwickelt. Wenn man aber die Verdünnung weiter treibt, so wird diese Wärme immer weniger, und man gelangt schliesslich an einen Endzustand, in welchem keine messbare Wärme mehr entwickelt wird. Auf diesen Zustand bezieht sich das Zeichen aq.

Löst man Chlorwasserstoff in sehr viel Wasser auf, so werden 72 J entwickelt, und wir haben die Gleichung



$$HCl + aq = HCl\,.\,aq + 72\,J.$$

Addiert man diese (mit zwei multiplizierte) Gleichung zu der vorigen, so folgt



$$H_2 + Cl_2 + aq = 2\,HCl\,.\,aq + 2 \times 164\,J,$$

welche die Bildungswärme der gelösten Salzsäure aus ihren Elementen und Wasser angiebt.

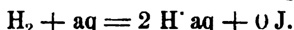
Thermochemie der Salze. Neutralisiert man eine starke Säure, z. B. Salzsäure, mit einer starken Base, z. B. Natron, so wird eine Wärmemenge von 57 J entwickelt. Diese Wärmemenge ergiebt sich gleich gross, welches auch die angewandte Säure oder Base sei, vorausgesetzt, dass beide „stark“ sind, und dass sich beide im Zustande verdünnter wässeriger Lösung befinden.

Erinnern wir uns dessen, dass die Bildung eines Salzes aus seiner Säure und Base in verdünnter wässeriger Lösung darin besteht, dass Wasserstoff und Hydroxyl sich zu Wasser vereinigen, während die beiden anderen Ionen unverändert nebeneinander bestehen bleiben (S. 206), so tritt die Ursache dieses Gesetzes alsbald hervor. Die Wärmeentwickelung von 57 J ist nichts als die Bildungswärme des Wassers aus den Ionen Wasserstoff und Hydroxyl. Da bei der Bildung aller beliebigen Salze aus starken (d. h. nahezu vollständig dissociierten) Säuren und Basen immer dieselbe Reaktion der Wasserbildung eintritt, so muss auch die entsprechende Wärmeentwickelung den gleichen Wert haben.

Gleichzeitig ergiebt sich, dass im allgemeinen Abweichungen zu erwarten sind, wenn eine der gemachten Voraussetzungen nicht erfüllt ist, d. h. wenn Säure, Base oder Salz wenig dissociiert ist. Zu der Wasserbildungswärme von 57 J kommt dann noch die Wärmemenge, welche bei der Zersetzung der Säure oder Base in ihre Ionen, bez. zur Bildung des nichtdissociierten Anteils des Salzes entwickelt oder verbraucht wird, und die beobachtete Neutralisationswärme ist die Summe der entsprechenden Grössen. Es wird sich später Gelegenheit finden, solche Fälle zu erwähnen.

Ferner ist S. 197 erwähnt worden, dass die elementaren Ionen andere Energiemengen enthalten, als die freien Elemente. Man kann fragen, ob es möglich ist, diesen Unterschied zu messen.

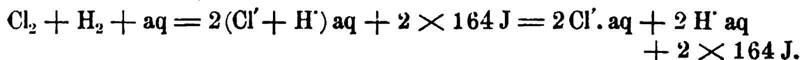
Es ist in der That ein Weg hierzu gefunden worden, der hier nicht geschildert werden kann, und dessen Ergebnis noch nicht geprüft werden konnte, da ein zweiter Weg zu dem gleichen Ziele nicht zu finden war. Das Ergebnis ist, dass die Umwandlung des Wasserstoffgases in gelöstes Wasserstoffion keine erhebliche Energieänderung bedingt. Es gilt demnach folgende thermochemische Gleichung



$$H_2 + aq = 2\,H^{\cdot}aq + 0\,J.$$

Nimmt man diese Grundlage an, so lassen sich die Bildungswärmen aller anderen Ionen bestimmen.

Es hatte sich z. B. ergeben (S. 207), dass eine verdünnte wässerige Lösung der Salzsäure aus ihren Elementen und Wasser unter Entwickelung von 164 J entsteht. Da diese Lösung Chlor und Wasserstoff in Ionenform enthält, so ist sie mit Rücksicht hierauf zu schreiben



$$Cl_2 + H_2 + aq = 2\,(Cl' + H^{\cdot})\,aq + 2 \times 164\,J = 2\,Cl'.\,aq + 2\,H^{\cdot}\,aq + 2 \times 164\,J.$$

Zieht man hiervon die Gleichung $H_2 + aq = 2\,H^{\cdot}aq$ ab, so folgt



$$Cl_2 + aq = 2\,Cl'aq + 2 \times 164\,J.$$

Es ist mit anderen Worten die Bildungswärme der verdünnten Salzsäure gleich der Bildungswärme des Chlorions, da bei der Bildung des Wasserstoffions keine Wärmewirkung erfolgt.

Dieser Schluss lässt sich sofort verallgemeinern. Da die gleichen Verhältnisse bezüglich des Wasserstoffions bei allen Säuren (soweit sie

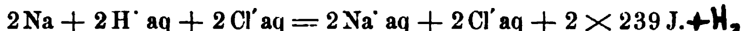
elektrolytisch dissociiert sind) auftreten, so gilt auch für alle Säuren, dass die Bildungswärme ihrer verdünnten wässerigen Lösungen gleich der Bildungswärme ihres Anions ist.

Lösen wir nun Natrium in Salzsäure auf, so entweicht deren Wasserstoff, und es entsteht Chlornatrium. Die dabei auftretende Wärmeentwickelung ist sehr bedeutend. Sie ist (auf einem Umwege) gemessen worden, und hat sich zu 239 J ergeben. Dies entspricht also der Gleichung



$$2Na + 2HCl\,aq = H_2 + 2NaCl\,aq + 2 \times 239\ J.$$

Schreibt man wieder die Ionen, so heisst die Gleichung



$$2Na + 2H^{\cdot}\,aq + 2Cl'\,aq = 2Na^{\cdot}\,aq + 2Cl'\,aq + 2 \times 239\ J. + H_2$$

Zieht man hiervon wieder die Gleichung $H_2 + aq = 2H^{\cdot}\,aq$ ab, und lässt beiderseits das gleiche Glied $2Cl'\,aq$ fort, so folgt



$$Na + aq = Na^{\cdot}\,aq + 239\ J.$$

Das heisst der Übergang des metallischen Natriums in Natriumion ist mit einer Wärmeentwickelung von 239 J verbunden. Diese Wärmeentwickelung ist dieselbe, welche bei der Einwirkung des Natriums auf Salzsäure frei wird, denn die gleichzeitige Umwandlung des Wasserstoffions in gasförmigen Wasserstoff ergiebt keine Wärmewirkung.

Auch dieser Satz lässt sich verallgemeinern. Er gilt für jede andere dissociierte Säure und jedes andere Metall. Wir können somit das allgemeine Gesetz aussprechen:

Wirkt ein Metall auf eine Säure unter Salzbildung und Entbindung von Wasserstoff ein, so entwickelt sich eine Wärmemenge, die nur von der Natur des Metalls, und nicht von der der Säure abhängt, und welche gleich der Umwandlungswärme des Metalls in sein Kation ist.

Der erste Teil des Satzes ist eine experimentelle Thatsache, welche lange bekannt war, bevor sie auf Grundlage der Theorie der elektrolytischen Dissociation abgeleitet wurde.

Falls einer der in Betracht kommenden Stoffe nicht oder nur wenig dissociiert ist, so treten Abweichungen von dem einfachen Gesetze ein, die dieselben Ursachen haben, wie die S. 208 erörterten Abweichungen von der konstanten Neutralisationswärme.

Sowohl Chlor wie Natrium entwickeln also sehr bedeutende Wärmemengen, wenn sie aus dem gewöhnlichen Zustande in den Ionenzustand übergehen. Wenn auch der Unterschied der Gesamtenergie der beiden Zustände, der in diesen Zahlen zum Ausdruck kommt, nicht ein unmittelbares Mass für das Bestreben dieser Elemente ist, in den Ionenzustand überzugehen, so sind doch beide Grössen einigermassen parallel, und man kann aus dem grossen Betrage der Wärmeentwickelungen auf einen grossen Wert dieses Bestrebens schliessen. In der That ist wiederholt erwähnt worden, dass beiden Elementen eine sehr bedeutende

chemische Reaktionsfähigkeit zukommt. Untersucht man die Beschaffenheit dieser Reaktionen näher, so ergiebt sich, dass bei den meisten Salze entstehen, d. h. dass es sich in der That um das Bestreben des Chlors und des Natriums handelt, den elementaren gewöhnlichen Zustand mit dem Ionenzustande zu vertauschen[1]).

Zehntes Kapitel.

Sauerstoffverbindungen des Chlors.

Sauerstoffverbindungen des Chlors. Während der Wasserstoff sich nur in einem einzigen Verhältnis mit Chlor vereinigen kann, bildet dieses Element mit dem Sauerstoff mehrere Verbindungen. Noch zahlreicher sind die Stoffe, die neben Chlor und Sauerstoff gleichzeitig Wasserstoff enthalten.

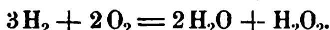
Von dem Chlorwasserstoff unterscheiden sich alle diese Verbindungen durch einen wesentlichen Umstand. Sie stehen zu diesem in einem Verhältnis, wie Wasserstoffperoxyd zum Wasser; während Chlorwasserstoff unter Energieverlust aus den Elementen entstanden ist und sich daher nicht freiwillig in diese zersetzt, muss umgekehrt Energie zugeführt werden, wenn Sauerstoffverbindungen des Chlors entstehen sollen. Demgemäss zeigen diese Verbindungen auch die Eigenschaft, freiwillig, d. h. ohne Energiezufuhr zu zerfallen, und bei einigen ist diese Unbeständigkeit so ausgeprägt, dass sie sich unter Explosion zersetzen. Der Grund hierzu entspricht ganz den S. 166 am Wasserstoffperoxyd dargelegten Verhältnissen.

Die Art, wie die zur Entstehung solcher Verbindungen nötige Energie zugeführt werden muss, kann in verschiedenen Fällen verschieden sein. Der häufigste und für uns auch aus allgemeinen Gründen wichtigste Weg ist der chemische. Wenn man die möglichen Vorgänge so leitet, dass gleichzeitig mit dem gesuchten Stoffe andere entstehen können, die grosse Mengen Energie frei machen, so kann diese dazu verwendet werden, die unbeständigere Verbindung zu erzeugen. Damit diese Übertragung gelingt, ist es aber nicht ausreichend, wenn man irgend eine beliebige energieliefernde Reaktion neben der gewünschten eintreten lässt; eine solche würde nur wirken, wie eine entsprechende Temperaturerhöhung, und keinen, bez. einen schädlichen Erfolg haben.

[1]) Auch in den festen Salzen, die nicht elektrolytisch dissociiert sind, befinden sich die Bestandteile dem Ionenzustande viel näher, als dem der freien Elemente. Dies geht daraus hervor, dass der Übergang der festen Salze in den Ionenzustand bei der Auflösung in Wasser im allgemeinen nur unbedeutende Wärmewirkungen (meist sogar Wärmeaufnahmen) ergiebt.

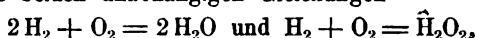
Vielmehr ist es eine wesentliche Bedingung, dass die beiden Reaktionen voneinander abhängig oder miteinander verkoppelt sind, so dass eine ohne die andere überhaupt nicht stattfinden kann. Dass diese Bedingung erfüllt ist, kann man aus der chemischen Gleichung erkennen. Lässt sich diese in zwei Gleichungen zerlegen, die voneinander unabhängig sind, so sind auch die chemischen Vorgänge nicht gekoppelt; ist dagegen eine solche Zerlegung nicht ausführbar, so ist die Bedingung erfüllt.

So könnte man beispielsweise erwarten, dass die grosse Energieentwickelung bei der Bildung des Wassers aus seinen Elementen die gleichzeitige Bildung des Wasserstoffperoxyds aus Sauerstoff und Wasserstoff verursachen könnte, indem die für letzteres erforderliche Energie von der ersten Reaktion geliefert würde, etwa entsprechend einer Reaktion nach der Formel



$$3H_2 + 2O_2 = 2H_2O + H_2O_2.$$

Diese Erwartung findet sich in der Erfahrung nicht erfüllt, und dies entspricht der eben angegebenen Regel, denn man kann die Gleichung auflösen in die beiden unabhängigen Gleichungen



$$2H_2 + O_2 = 2H_2O \text{ und } H_2 + O_2 = H_2O_2,$$

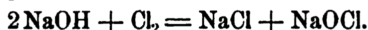
und beide Vorgänge sind daher nicht gekoppelt oder gegenseitig bedingt.

Für den entgegengesetzten Fall werden die alsbald anzugebenden Reaktionen, die zu den Sauerstoffverbindungen des Chlors führen, zahlreiche Beispiele geben.

Unterchlorige Säure. S. 174 wurde erwähnt, dass Chlor von Natronlösung aufgenommen wird. Was hierbei entsteht, kann nicht, oder nicht ausschliesslich Chlornatrium sein, da dieses sich aus Natron und Chlorwasserstoff bildet. In der That entsteht zwar Chlornatrium, daneben aber ein neuer Stoff.

Die entstandene Lösung hat nicht den rein salzigen Geschmack des Kochsalzes, sondern einen ätzenden. Sie wirkt auf Pflanzenfarben, z. B. Lackmus ähnlich wie freies Chlor bleichend, verhält sich als ein wirksames Desinfektionsmittel und entwickelt auf Zusatz von Salzsäure Chlor, das an seiner Farbe und seinem Geruch sich sofort erkennen lässt. Kochsalz giebt dagegen mit Salzsäure überhaupt keine erkennbare Reaktion.

Der Vorgang geschieht nach der Formel



$$2NaOH + Cl_2 = NaCl + NaOCl.$$

Es bildet sich also Chlornatrium oder Kochsalz und eine andere Verbindung, die Sauerstoff enthält.

Stellt man diese Verbindung NaOCl frei vom Chlornatrium her, so ergiebt sich, dass ihre wässerige Lösung ein Elektrolyt ist, aber nicht die Reaktionen des Chlorion giebt, denn man erhält keinen Niederschlag mit Silbersalzen. Die rohe Lösung, die Chlornatrium enthält, giebt allerdings diesen Niederschlag, aber nur halb so viel, als dem vorhandenen Chlor entspricht.

Daraus geht hervor, dass dieser zweite Stoff zwar ein Salz ist, aber kein Chlorion enthält. Das Chlor muss also in einer anderen Verbindung vorhanden sein. Die nächstliegende Möglichkeit, die auch der Wirklichkeit entspricht, ist, dass es mit dem Sauerstoff ein Ion OCl' bildet, während Natrium das andere Ion des Salzes ist.

Es muss also eine Säure HOCl geben, welche durch Verbindung des Wasserstoffs mit dem Ion OCl' entsteht, und welche durch Neutralisation mit Natron nach der Formel $HOCl + NaOH = NaOCl + H_2O$ wieder das ursprüngliche Salz liefert. Eine solche Säure lässt sich in der That herstellen. Sie hat den Namen unterchlorige Säure erhalten, und ihre Salze heissen unterchlorigsaure Salze oder Hypochlorite. Das erwähnte Natriumsalz heisst unterchlorigsaures Natrium oder Natriumhypochlorit.

Darstellung von Säuren aus ihren Salzen. Man benutzt für diesen Zweck ein allgemeines Verfahren, das man mit den Worten kennzeichnen kann: um die einem Salze entsprechende Säure zu gewinnen, muss man das Salz mit einer anderen Säure zersetzen.

Um die Möglichkeit einer solchen Darstellung einzusehen, bezeichne man die gewünschte Säure mit HA, wo A ein einfaches oder zusammengesetztes Anion ist, und ihr Salz mit MA, wo M irgend ein Metallion darstellt. Ist ferner HB eine andere Säure, so ist bei der Wechselwirkung beider Stoffe folgende Reaktion möglich:



$$MA + HB = HA + MB.$$

Man würde also, wenn die Reaktion stattfände, die gesuchte Säure und das Salz der zugesetzten Säure erhalten. Es entsteht dann noch die zweite Aufgabe, beide Stoffe zu trennen, um die Säure in reinem Zustande zu erhalten.

Um diese Regel alsbald auf den vorliegenden Fall anzuwenden, müsste man das Natriumsalz NaOCl mit Salzsäure zersetzen; durch den Vorgang



$$NaOCl + HCl = NaCl + HOCl$$

würde man die gesuchte Säure neben Natriumchlorid erhalten, und hätte beide zu trennen.

Die Erfahrung hat nun ergeben, dass der durch das allgemeine Schema angegebene Vorgang stets eintritt, aber niemals vollständig. Es unterliegt immer nur ein Teil der vorhandenen Stoffmengen der Reaktion, und ein anderer Teil bleibt unverändert. Es treten mit anderen Worten auch hier immer chemische Gleichgewichte ein (S. 104). Für ein solches Gleichgewicht ist erforderlich, dass die wirkenden Stoffe in einem bestimmten Verhältnisse der Konzentrationen zugegen sind, das von ihrer Natur, der Temperatur und mehreren anderen Umständen abhängt.

Wird nun einer von den beteiligten Stoffen entfernt, so kann das Gleichgewicht nicht mehr bestehen, sondern es muss der Vorgang eintreten, durch welche der entfernte Stoff wieder ersetzt wird. Wird auch

dieser Anteil fortgenommen, so setzt sich der gleiche Vorgang fort, und kann in solcher Weise so weit geführt werden, dass schliesslich die ganze Menge des möglichen Produkts gebildet wird.

Hierauf beruht nun die Darstellung der unterchlorigen Säure durch die geschilderte Reaktion. Wird zu dem Natriumsalz verdünnte Chlorwasserstoffsäure gesetzt, so wird ein Teil des Salzes in Chlornatrium und unterchlorige Säure verwandelt, ein anderer Teil bleibt unzersetzt. Wird das Gemisch destilliert, so verflüchtigt sich die unterchlorige Säure, welche von den vier vorhandenen Stoffen der flüchtigste ist, und ihre Menge im Rückstande vermindert sich. Deshalb muss dort neue Säure gebildet werden; wird diese auch durch Destillation entfernt, so muss schliesslich alle Säure, die sich nach den vorhandenen Mengen der Stoffe bilden kann, auch wirklich entstehen und im Destillate anzutreffen sein. Dies ist in der That der Fall.

Bei der Ausführung des Versuches muss man sehr vorsichtig verfahren, und weniger Salzsäure zusetzen, als der Formel entspricht; auch muss man die Säure verdünnt anwenden und sie so zufügen, dass nirgend ein Überschuss der Chlorwasserstoffsäure bestehen kann. Dies ist in dem vorliegenden Falle deshalb notwendig, weil die Salzsäure auf die unterchlorige Säure einwirkt, wie alsbald erörtert werden soll. In anderen Fällen, wo eine derartige Einwirkung nicht zu befürchten ist, bedarf es solcher Vorsichtsmassregeln nicht.

Eigenschaften der unterchlorigen Säure. Die wässerige Lösung der unterchlorigen Säure, die man auf solche Weise erhält, zeigt neben den allgemeinen Reaktionen der Säuren noch einige besondere, welche jene vielfach verdecken. Die Lösung ist farblos, riecht aber stark; der Geruch ist dem des Chlors ähnlich. Gegen organische Farbstoffe zeigt die Lösung kräftige Bleichwirkung; auch an desinfizierender und kleine Organismen tötender Wirkung steht sie dem Chlor nahe.

Die grosse Ähnlichkeit, welche die Lösung der unterchlorigen Säure mit einer wässerigen Chlorlösung zeigt, rührt daher, dass die letztere zum Teil sich in unterchlorige Säure und Chlorwasserstoffsäure umsetzt, nach der Gleichung



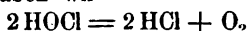
$$Cl_2 + H_2O = HOCl + HCl.$$

Auch dieser Vorgang erfolgt nicht vollständig, sondern nur teilweise und in einem Masse, der von der Konzentration und der Temperatur abhängt. Umgekehrt wirken Chlorwasserstoffsäure und unterchlorige Säure aufeinander unter Bildung von Chlor und Wasser ein[1]), aber gleichfalls nicht vollständig. Auch für diesen Vorgang wird daher die

[1]) Dies ist der Grund, weshalb die Zerlegung des Natriumhypochlorits mit Salzsäure vorsichtig und unter Vermeidung eines zeitlichen oder örtlichen Überschusses der Säure vorgenommen werden muss. Beobachtet man diese Vorsicht nicht, so entsteht Chlor, welches beim Destillieren mit der unterchlorigen Säure übergeht und sie verunreinigt.

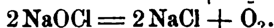
eben ausgesprochene Regel gelten, dass er in dem einen oder anderen Sinne vollständig gemacht werden kann, wenn man die entsprechenden Reaktionsprodukte entfernt.

Zersetzungen der Hypochlorite. Die wichtigsten besonderen Eigenschaften der unterchlorigen Säure beruhen auf dem Umstande, dass sie ihren Sauerstoff äusserst leicht verliert, und dabei in Chlorwasserstoffsäure übergeht. Unterchlorigsaure Salze verwandeln sich dabei in Chloride. In Formeln haben wir



$$2\,HOCl = 2\,HCl + O_2$$

und



$$2\,NaOCl = 2\,NaCl + O_2.$$

Bringt man sie daher mit Stoffen zusammen, welche Sauerstoff aufnehmen können, so werden diese mit Sauerstoff verbunden oder oxydiert. Hypochlorite sind daher kräftige Oxydationsmittel und übertreffen in dieser Beziehung das Wasserstoffperoxyd.

Diese leichte Abgabe von Sauerstoff findet bereits bei den Hypochloriten in der Gestalt statt, dass sie gasförmigen Sauerstoff entwickeln. Unter gewöhnlichen Umständen erfolgt dieser Vorgang mit sehr geringer Geschwindigkeit, so dass er kaum merklich ist. Wie alle langsam verlaufenden Vorgänge kann er aber durch Beschleuniger sehr viel schneller gemacht werden, und ist dann leicht zu beobachten.

Solche Beschleuniger sind in diesem Falle namentlich die Salze des Kobalts, eines dem Eisen nahestehenden Metalls (S. 57). Fügt man zu einer Lösung des Natriumsalzes, wie sie durch Einleiten von Chlor in Natronlösung erhalten wird, etwas von irgend einem Kobaltsalz, so entsteht ein schwarzer Niederschlag, der ein sauerstoffreiches Oxyd des Kobalts ist, und alsbald entwickelt sich ein Gas, welches durch die Entflammung eines glimmenden Hölzchens leicht als Sauerstoff nachgewiesen werden kann.

Man kann die Bildung des Hypochlorits und seine Zersetzung in Chlorid und Sauerstoff in einen Vorgang zusammenfassen, wenn man zu einer Natronlösung etwas Kobaltsalz setzt, und dann das Chlor einleitet. Dann entsteht das Hypochlorit nur vorübergehend und zerfällt alsbald in Chlorid und Sauerstoff. Der Vorgang erscheint dann nach dem Schema verlaufend:



$$4\,NaOH + 2\,Cl_2 = 4\,NaCl + O_2 + 2\,H_2O.$$

Gemäss dem allgemeinen Gesetz für katalytische Vorgänge muss man auch hier sagen, dass die Sauerstoffbildung ein freiwillig verlaufender Vorgang ist, der durch den Katalysator nur beschleunigt werden kann. Auch geht bei der Bildung des Hypochlorits beim Einleiten von Chlor in Natron gleichzeitig dieser letzte Vorgang vor sich, und es erfolgt eine schwache Sauerstoffentwickelung. Man könnte nun fragen, weshalb es denn überhaupt zur Bildung des Hypochlorits kommt, und weshalb nicht gleich die ganze Menge der Stoffe den beständigsten Zustand, Chlorid und Sauerstoff, wie er durch die letzte Gleichung ausgedrückt ist, aufsuchen.

Das Gesetz der Reaktionsstufen. Die Antwort hierauf ist wieder durch ein allgemeines Gesetz gegeben, demzufolge bei allen Vorgängen nicht gleich der beständigste Zustand erreicht wird, sondern der nächstliegende oder der unter den möglichen Zuständen wenigst beständige. Von diesem aus werden stufenweise die beständigeren Zustände erreicht, und die Umwandlung macht erst Halt, wenn schliesslich ein Zustand eingetreten ist, der sich nicht weiter umwandeln kann und daher der beständigste ist.

Um diesen Satz richtig zu verstehen, muss man sich darüber klar sein, wovon die Beständigkeit eines Gebildes abhängt. An früherer Stelle ist bei der Behandlung der Oxydationsmittel bereits auf diese Verhältnisse hingedeutet worden (S. 161); hier soll die Frage in allgemeinerer Weise behandelt werden.

Die freie Energie. Jeder Vorgang, der freiwillig verläuft, ist dadurch gekennzeichnet, dass durch seinen Verlauf Arbeit in irgend einer Weise gewonnen werden kann. Kein solcher Vorgang verläuft unter den gleichen Umständen von selbst rückwärts; um dies zu erzwingen, muss wieder Arbeit zugeführt werden. So fliesst das Wasser freiwillig thalwärts und kann dabei Arbeit leisten; um es aber bergwärts zu bringen, muss man es hinauf tragen oder pumpen, wozu immer Arbeit erforderlich ist.

Die unbeständigsten Zustände sind somit die, welche die meiste Arbeit enthalten, und die beständigsten die, wo aus dem Gebilde soviel Arbeit geschöpft worden ist, als es hergeben will. Dabei ist das Wort Arbeit in seiner allgemeinsten Bedeutung gebraucht worden, es stellt also irgend eine Energie dar (S. 23).

Man könnte hieraus schliessen, dass die beständigsten Zustände die mit der geringsten Energiemenge sind, und die unbeständigsten die mit der grössten. Dies würde zutreffen, wenn alle Energie, die in einem Gebilde enthalten ist, sich ohne weiteres auf ein anderes Gebilde übertragen oder in Arbeit verwandeln liesse. Dass dies nicht angeht, sieht man ein, wenn man sich z. B. die Aufgabe stellt, den Druck der Luft zu irgend welchen Arbeiten zu benutzen. Obwohl die Luft, die unter dem gewöhnlichen Drucke steht, eine sehr bedeutende Arbeit leisten könnte, wenn man sie in einem Raume hätte, in welchem ein viel kleinerer Druck herrscht, so ist sie doch zu keiner Arbeit zu bewegen, wenn ihre Umgebung unter demselben Drucke steht.

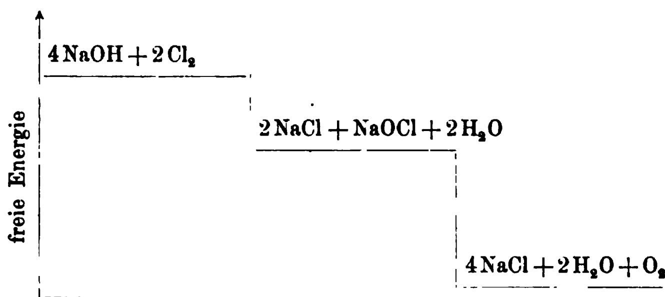
Man muss daher die Energie, welche auf andere Gebilde übertragbar ist, von der unterscheiden, welcher diese Fähigkeit abgeht. Die erste nennt man frei, die andere gebunden. Die gesamte Energie eines Gebildes ist also die Summe seiner freien und seiner gebundenen Energie. Alle freiwillig verlaufenden Vorgänge finden nur statt, indem die freie Energie sich vermindert, denn unter einem Vorgange verstehen wir schliesslich nichts, als die Übertragung von Energie aus einem Gebilde in ein anderes.

Nach der Aufstellung dieser Begriffe können wir also sagen, dass auch alle chemischen Vorgänge nur so verlaufen können, dass die freie Energie abnimmt. Die unbeständigste Form wird also die mit der grössten freien Energie sein, die beständigste die mit der kleinsten.

Die Gesamtenergie braucht sich nicht notwendig in dieselbe Reihe zu ordnen, wie die freie, denn es ist ganz wohl möglich, dass, während die freie Energie abnimmt, die gebundene um so mehr zunimmt, so dass auch die gesamte Energie zunimmt. Ein solches Gebilde wird sich beim Vorgange abkühlen, da fast ohne Ausnahme die erforderliche Energie aus der vorhandenen Wärme bezogen wird. Alle freiwillig unter Abkühlung verlaufenden Vorgänge gehören also in diese Klasse. Beispiele hierfür sind gar nicht selten. Eine flüchtige Flüssigkeit verdampft in einem von ihren Dämpfen freien Raume freiwillig unter Abkühlung, Salze lösen sich freiwillig in Wasser unter Abkühlung, auch viele chemische Vorgänge verlaufen freiwillig unter Abkühlung. Alle diese Fälle sind Beispiele dafür, dass trotz der Abnahme der freien Energie die gesamte Energie bei freiwillig verlaufenden Vorgängen zunehmen kann.

Die Frage, wie die freie Energie zu messen sei, kann hier nicht erörtert werden. Es genügt, dass man in der Freiwilligkeit eines Vorganges ein Zeichen dafür hat, dass dabei das Gebilde seine freie Energie vermindert.

Um das Gesagte auf unser Beispiel anzuwenden, werden wir das Gebilde Chlor plus Natron als die Form mit der grössten freien Energie bezeichnen. Das hieraus entstehende neue Gebilde Natriumchlorid und Natriumhypochlorit hat eine kleinere freie Energie, und Natriumchlorid plus Sauerstoff hat die kleinste. Drückt man die Werte der freien Energie durch Höhen aus, so veranschaulicht die nachstehende Figur die Verhältnisse.



Aus dem Anblicke der Figur wird auch ersichtlich, warum von der obersten Stufe nicht sofort die unterste erreicht wird, sondern erst bei der mittleren Halt gemacht wird. Hierdurch beantwortet sich die S. 214 gestellte Frage.

Chlormonoxyd. Die unterchlorige Säure ist nicht im reinen, d. h. wasserfreien Zustande bekannt. Versucht man sie herzustellen, so

gehen aus der Säure die Elemente des Wassers fort, und es hinterbleibt eine Verbindung von Chlor und Sauerstoff, die keine Säure mehr ist, da sie keinen Wasserstoff enthält.

Dieser Vorgang erfolgt nach der Formel

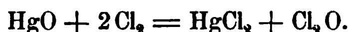


$$2\,HOCl = H_2O + Cl_2O.$$

Der neue Stoff heisst Chlormonoxyd, da er ein Verbindungsgewicht Sauerstoff enthält. Weil er aus der unterchlorigen Säure durch Verlust von Wasser entsteht, heisst er auch Unterchlorigsäureanhydrid. Diese Bezeichnungsweise findet eine ziemlich allgemeine Anwendung; man nennt verschiedene Stoffe, die aus anderen durch Abspaltung der Elemente des Wassers entstehen, Anhydride dieser Stoffe.

* Dieser Name ist aus der Annahme entstanden, dass in dem Ausgangsstoffe nicht nur die Elemente des Wassers enthalten seien, sondern auch fertig gebildetes Wasser. Man war auf diese Vermutung gekommen, weil manche Stoffe ausserordentlich leicht und schnell Wasser abgeben. Aber eine genauere Kenntnis der Thatsachen hat gelehrt, dass von den sehr leicht Wasser abgebenden Stoffen bis zu denen, aus denen Wasser nur durch besonders wirksame Reaktionen erhalten werden kann, ein stetiger Übergang besteht. Es ist daher am wissenschaftlichsten, vorgebildetes Wasser in keinem Falle anzunehmen, zumal sich mit einer solchen Annahme auch kein bestimmter Sinn verbinden lässt.

Man erhält das Chlormonoxyd am leichtesten, wenn man die Reaktion, welche zur Bildung des Salzes der unterchlorigen Säure führt (S. 211), mit einem Oxyde anstellt, das kein Salz entstehen lässt. Hierzu eignet sich das Quecksilberoxyd am besten. Leitet man einen Strom von trockenem Chlor über Quecksilberoxyd [1]), so findet die folgende Reaktion statt:



$$HgO + 2\,Cl_2 = HgCl_2 + Cl_2O.$$

Hierin ist Hg das Zeichen des Quecksilbers; sein Oxyd ist aus gleichen Verbindungsgewichten Quecksilber und Sauerstoff zusammengesetzt. Die Chlorverbindung des Quecksilbers oder das Quecksilberchlorid bleibt als fester Stoff zurück, und das Chloroxyd, das bei Zimmertemperatur gasförmig ist, entweicht und kann aufgefangen werden.

Chlormonoxyd ist ein gelbbraunes Gas von starkem, unangenehmem Geruch, das sich bei 5° zu einer Flüssigkeit verdichten lässt. In Wasser löst es sich auf, indem es langsam in unterchlorige Säure übergeht. Im

---

[1]) Das für den Versuch erforderliche Quecksilberoxyd muss eine besondere Beschaffenheit haben, damit der Vorgang befriedigend verläuft. Bei zu feiner Verteilung geht die Reaktion zu schnell, und es kann Explosion eintreten, bei zu grober zu langsam, und das Gas bleibt mit Chlor verunreinigt. Man erhält ein geeignetes Oxyd, wenn man das durch Fällung von Quecksilberchlorid mit Natron in wässeriger Lösung hergestellte Oxyd schwach erhitzt.

gasförmigen und noch mehr im flüssigen Zustande ist es sehr unbeständig und zersetzt sich leicht unter Explosion zu Sauerstoff und Chlor. Da bei der Zersetzung Wärme frei wird (S. 166), so erklären sich die explosiven Eigenschaften. Auch im Lichte zerfällt das Gas in seine Elemente, doch meist ohne Explosion.

Chlorsäure. Bildung des Chlorats. Die S. 216 angegebenen Stufen der Umwandlung von Chlor und Natron sind nicht alle, die möglich sind, denn es giebt deren noch zwei, die zwischen der mittleren und der untersten liegen. Wenn man die Lösung $NaCl + NaOCl$, die man beim Einleiten von Chlor in Natronlösung erhält, längere Zeit aufbewahrt, so ändert sie ihre Eigenschaften. Dies erfolgt am schnellsten in der Wärme und wenn in der Lösung ein kleiner Überschuss von Chlor vorhanden ist. Sie verliert allmählich ihr Bleichvermögen und ihren Geruch, und nach einiger Zeit enthält sie kein Hypochlorit mehr, denn sie entwickelt in der Kälte mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure kein Chlor.

Beim Eindampfen der Lösung erhält man zwei Salze: Chlornatrium und ein anderes, das wieder sauerstoffhaltig ist, bei der Analyse aber eine Zusammensetzung zeigt, die durch die Formel $NaClO_3$ ausgedrückt ist und das chlorsaures Natrium oder Natriumchlorat heisst. Die stattfindenden Vorgänge sind also dargestellt durch die Gleichungen:



$$2\,NaOH + Cl_2 = NaCl + NaOCl + H_2O$$



$$3\,NaOCl = 2\,NaCl + NaClO_3$$

oder, wenn man die Zwischenstufe überschlägt,

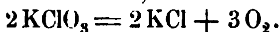


$$6\,NaOH + 3\,Cl_2 = 5\,NaCl + NaClO_3 + 3\,H_2O.$$

Da das Natriumchlorat ein sehr leicht lösliches Salz ist, welches nur schwierig von dem gleichzeitig entstandenen Kochsalz getrennt werden kann, so stellt man besser das entsprechende Kaliumsalz her, indem man Chlor in eine Lösung von Kaliumhydroxyd leitet. Da sich das Kalium in allen seinen chemischen Verhältnissen dem Natrium äusserst ähnlich zeigt, so sind die stattfindenden Reaktionen von ganz gleicher Art, wie die geschilderten, und brauchen nicht noch einmal dargelegt zu werden. Das Ergebnis ist Kaliumchlorat neben Chlorkalium, und da das erstere Salz in der Kälte viel weniger löslich ist als das zweite, so scheidet es sich aus, wenn man die durch Einwirkung von Chlor auf Kaliumhydroxyd erhaltene Lösung erkalten lässt.

Das entstehende Salz ist ein alter Bekannter; es ist das, aus welchem für den Laboratoriumsgebrauch Sauerstoff hergestellt wird (S. 64). Das gleichzeitig entstehende Chlorkalium ist ein dem Chlornatrium sehr ähnliches Salz.

Aus den früheren Mitteilungen ist bekannt, dass Kaliumchlorat (Natriumchlorat verhält sich ganz ebenso) in der Wärme in Sauerstoff und Chlorkalium zerfällt. Der Vorgang findet nach der Formel statt (wo K das Zeichen des Kaliums ist):



$$2\,KClO_3 = 2\,KCl + 3\,O_2.$$

Es ist dies, wie man sieht, die letzte Stufe der Einwirkung des Chlors auf die Hydroxyde, und zu den (S. 166) angegebenen drei Stufen muss noch eine vierte gefügt werden, welche zwischen Hypochlorit und die unterste kommt. Wir werden bald sehen, dass noch eine fünfte Stufe eingeschaltet werden muss.

Dem geringeren Abfall zwischen der Chlorat- und Sauerstoffstufe entsprechend, geht dieser letzte Übergang nicht mehr so leicht und schnell vor sich, wie die Umwandlung von Chlor in Hypochlorit und die des letzteren in Chlorat. Bei gewöhnlicher Temperatur sind die Chlorate praktisch beständig, und erst bei höherer Temperatur wird die Reaktion so schnell, dass man sie beobachten kann. Dass sie durch katalytische Einflüsse beschleunigt werden kann, ist bereits (S. 65) hervorgehoben worden; ausser dem dort genannten Braunstein ist auch Eisenoxyd ein sehr wirksamer Beschleuniger der Zersetzung.

Darstellung der Chlorsäure. Aus dem Kaliumchlorat oder dem Natriumchlorat lässt sich die Chlorsäure nicht ganz leicht gewinnen. Zwar wird die wässerige Lösung des Salzes durch andere Säuren in gleicher Weise teilweise zersetzt, wie dies allgemein stattfindet (S. 212), aber da die Chlorsäure sich nicht destillieren lässt, so ist die Trennung nicht in der Art möglich, wie bei der unterchlorigen Säure. Man ist daher auf ein anderes Mittel angewiesen.

Betrachten wir die S. 212 gegebene Gleichung



$$MA + HB = MB + HA,$$

so kann man die gesuchte Säure HA nicht nur dadurch herstellen, dass man sie aus dem Reaktionsgebiete entfernt, sondern man wird sie auch dadurch allein übrig behalten können, dass man das Salz MB vollständig entfernt. Zwar sind die Salze im allgemeinen nicht flüchtig, und das bei den Säuren anwendbare Mittel der Destillation versagt; dagegen sind viele Salze unlöslich, und indem sie sich niederschlagen, machen sie die Reaktion ebenso vollständig, wie sie durch Entfernung der Säure wird.

Um diesen Gedanken auszuführen, hat man nur die Bestandteile M und B so zu wählen, dass sie zusammen ein unlösliches Salz geben, d. h. man hat von der gesuchten Säure ein Salz herzustellen, das mit einer anderen Säure sich zu einem unlöslichen Salze umsetzt; mit dieser Säure hat man das Salz zu zersetzen.

Nun kennen wir bereits ein Metall, das mit Salzsäure ein unlösliches Salz giebt: das Silber. Chlorsilber ist in so hohem Masse unlöslich, dass auch sehr verdünnte Lösungen von Chloriden und Silbersalzen einen Niederschlag geben (S. 196). Es ist also in der allgemeinen Gleichung M durch Silber und B durch Chlor zu ersetzen; stellt man Silberchlorat her und zersetzt es durch Salzsäure, so entsteht Silberchlorid und Chlorsäure nach der Formel (Ag ist das Zeichen des Silbers)



$$AgClO_3 + HCl = HClO_3 + AgCl.$$

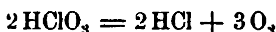
Silberchlorat kann man auf dieselbe Weise gewinnen, wie Natrium- oder Kaliumchlorat: durch Einwirkung von Chlor auf Silberhydroxyd.

Man kann denselben Gedanken noch auf manche andere Weise durchführen, da jedes unlösliche Salz eine mögliche Zusammenstellung ergiebt. In der That wendet man für die praktische Darstellung der Chlorsäure auch meist andere Stoffe an, namentlich Baryumchlorat und Schwefelsäure. Diese führen zu dem gleichen Ergebnis, da schwefelsaures Baryum oder Baryumsulfat gleichfalls ein sehr schwerlösliches Salz ist.

Bei dieser Darstellungsweise muss man die Mengen der aufeinander reagierenden Stoffe genau bemessen, damit nicht der eine oder andere von ihnen im Überschusse ist und die nachbleibende Chlorsäure verunreinigt. In dem Verfahren selbst liegt indessen eine Sicherheit dafür; man muss nur von dem einen Stoffe der Lösung des anderen so viel zusetzen, als noch ein Niederschlag entsteht. Die geklärte Flüssigkeit untersucht man durch einen kleinen Zusatz des ersten Stoffes, ob nicht vom zweiten bereits ein Überschuss vorhanden ist, und man verfährt abwechselnd so, bis eine kleine Probe der Lösung weder mit dem einen noch mit dem anderen Stoffe einen Niederschlag giebt.

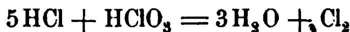
* Man darf nicht glauben, dass man auf solche Weise eine „absolut“ reine Lösung erhält. Dies träfe nur ein, wenn der Niederschlag absolut unlöslich wäre; dies ist aber nie der Fall. Wenn aber die Löslichkeit des Niederschlags aus anderweiten Messungen bekannt ist, so kann man den Betrag der noch vorhandenen Verunreinigung berechnen.

Die auf solche Weise erhaltene Lösung der Chlorsäure ist eine stark saure, farblose Flüssigkeit, die im verdünnten Zustande ziemlich beständig ist, jedoch langsam in Sauerstoff und Salzsäure zerfällt; die letztere wirkt wieder auf die übrige Chlorsäure unter Bildung von Chlor und Wasser ein, so dass schliesslich Sauerstoff und Chlor auftreten. In Formeln haben wir



$$2\,HClO_3 = 2\,HCl + 3\,O_2$$

und



$$5\,HCl + HClO_3 = 3\,H_2O + 3\,Cl_2$$

oder zusammengefasst



$$4\,HClO_3 = 2\,H_2O + 2\,Cl_2 + 5\,O_2.$$

Je konzentrierter die Lösung wird, und je höher die Temperatur steigt, um so schneller geht die Zersetzung vor sich. Wegen der grossen Sauerstoffmengen, welche hierbei entwickelt werden, ist die Chlorsäure ein starkes Oxydationsmittel.

Chlorsäure hat als solche keine Verwendung, während die Chlorate viel benutzt werden. Genaueres hierüber wird bei den betreffenden Metallen mitgeteilt werden.

Löslichkeit der Salze. Die eben erwähnte Trennung zweier Salze durch Krystallisation auf Grund ihrer verschiedenen Löslichkeit erfordert für ihre erfolgreiche Ausführung die Kenntnis der allgemeinen

Gesetze, denen die Lösungen fester Stoffe unterliegen. Die wichtigsten derselben sind folgende.

Löst sich ein fester Stoff in einer Flüssigkeit auf, so giebt es für jede Temperatur eine bestimmte Löslichkeit, d. h. ein bestimmtes Verhältnis zwischen dem gelösten Stoffe und der Menge des Lösungsmittels. Man kann dieses Verhältnis auf zweierlei Weise ausdrücken: indem man die Gesamtmenge der Lösung oder nur die Menge des Lösungsmittels als Einheit nimmt, bez. gleich hundert setzt. Wissenschaftlich zweckmässiger ist die erste Rechnungsweise, gebräuchlich dagegen fast nur die zweite, die auch hier beibehalten werden soll. Die Löslichkeit wird demnach durch die Menge des festen Stoffes dargestellt, die sich in 100 Teilen des Lösungsmittels auflösen kann.

Bringt man weniger von dem festen Stoff mit der Flüssigkeit in Berührung, als der Löslichkeit entspricht, so geht alles in Lösung, und die Flüssigkeit heisst ungesättigt, da sie noch weitere Mengen des festen Stoffes aufnehmen kann. Bringt man mehr von dem festen Stoffe dazu, so löst sich die der Löslichkeit entsprechende Menge auf, und der Überschuss bleibt ungelöst. Von der Menge dieses Überschusses ist die Löslichkeit ganz unabhängig; man findet also dieselbe Konzentration, ob mit der Lösung viel oder wenig von dem festen Stoffe in Berührung steht.

Die Löslichkeit ist daher ein Ausdruck des Gleichgewichts zwischen dem festen und dem flüssigen Anteil, ebenso wie z. B. der Schmelzpunkt bei einem einheitlichen Stoffe ein Ausdruck für das Gleichgewicht zwischen einer festen und flüssigen Form ist. In beiden Fällen ist das Gleichgewicht unabhängig von den relativen und absoluten Mengen der beteiligten Phasen. Dies ist ein ganz allgemeiner Satz für alle Gleichgewichte zwischen verschiedenen Phasen.

*Wenn der feste Stoff nicht zugegen ist, so fehlt der eine Faktor des Gleichgewichts, und es ist keine Ursache vorhanden, welche eine bestimmte Konzentration vorschreibt. Daraus geht hervor, dass eine Lösung allein keine bestimmte Konzentration zu haben braucht. Für den Fall ungesättigter Lösungen ist dies ohne weiteres klar; man kann beliebig kleine Mengen des festen Stoffes in einer gegebenen Menge der Flüssigkeit auflösen. Der Satz muss aber auch für konzentriertere Lösungen Anwendung finden, d. h. es muss Lösungen geben, die mehr von dem festen Stoffe enthalten, als dem Gleichgewicht bei Anwesenheit der festen Form entspricht.

*Solche Lösungen lassen sich in der That auf verschiedene Weise herstellen. Sie sind bei Abwesenheit des festen Stoffes (wenigstens innerhalb gewisser Grenzen) ebenso beständig, wie die ungesättigten Lösungen, verhalten sich aber diesen entgegengesetzt bei der Berührung mit der festen Form. Während die ungesättigten diese auflösen, scheiden die übersättigten, wie man sie nennt, umgekehrt von dem festen Stoffe so viel aus, dass sich wieder der Sättigungszustand herstellt.

Einfluss von Temperatur und Druck auf die Löslichkeit. Ändert man die Temperatur, so ändert sich im allgemeinen die Löslichkeit. Bei den meisten festen Stoffen nimmt sie mit steigender Temperatur zu, bei einigen aber auch ab. Man pflegt die Änderung der Löslichkeit mit der Temperatur durch eine Linie darzustellen, indem man die Temperaturen nach rechts, die Löslichkeiten nach oben abmisst. Fig. 72 stellt solche Linien für Natriumchlorid, Kaliumchlorid und Kaliumchlorat dar. Aus der Zeichnung lässt sich folgendes entnehmen.

Die Löslichkeit des Chlorkaliums steigt proportional der Temperatur, d. h. für gleiche Änderungen der Temperatur ändert sich der Gehalt der gesättigten Lösung um gleiche Beträge. Die Löslichkeit des Kaliumchlorats steigt dagegen beschleunigt mit der Temperatur, denn für gleiche Temperaturunterschiede sind die Änderungen der Löslichkeit um

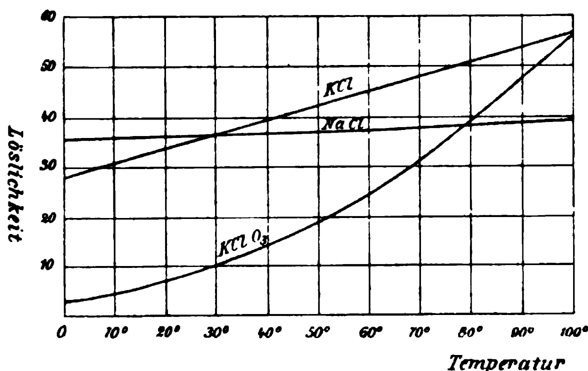


Fig. 72.

so grösser, je höher die Temperatur ist. Der erste Umstand wird durch den geradlinigen Verlauf der Löslichkeitslinie dargestellt, der zweite durch das Aufkrümmen derselben.

Die Löslichkeit des Chlornatriums ist dadurch gekennzeichnet, dass sie von der Temperatur fast unabhängig ist, d. h. bei den verschiedenen Temperaturen nahezu den gleichen Wert behält. Dieser Umstand ist unmittelbar daran erkennbar, dass die Linie fast horizontal verläuft.

Stellt man sich die Frage, ob die Löslichkeit ausser von der Temperatur noch von anderen Umständen abhängig sein könnte, so erhält man aus dem Phasengesetz (S. 177) eine Antwort darauf. Da wir es hier mit zwei Bestandteilen, dem festen Stoffe und dem Lösungsmittel zu thun haben, so ist die Summe der Phasen und der Freiheiten gleich $2 + 2 = 4$. In der Lösung, die mit dem festen Körper im Gleichgewicht steht, haben wir zwei Phasen, nämlich die Lösung und den festen Körper; folglich sind noch zwei Freiheiten vorhanden. Über eine wird durch die Temperatur verfügt; eine bleibt noch übrig, und es muss

möglich sein, bei gegebener Temperatur die Löslichkeit durch andere Umstände, z. B. durch den Druck zu ändern.

Versuche nach dieser Richtung haben ergeben, dass eine solche Veränderlichkeit allerdings vorhanden ist, aber nur ausserordentlich wenig austrägt. Es gehören ganz bedeutende Drucke, die sich nach hunderten von Atmosphären beziffern, dazu, um nur eine eben messbare Veränderung der Löslichkeit zu bewirken. Daher ist es statthaft, auf die Möglichkeit dieses Einflusses für gewöhnlich ebensowenig Rücksicht zu nehmen, wie auf die Veränderlichkeit des Schmelzpunktes durch den Druck.

Beziehung zwischen Löslichkeit und Lösungswärme. Die Frage, wovon die Beeinflussung der Löslichkeit durch Temperatur und Druck abhängt, oder besser, ob sie mit irgend einer anderen Eigenschaft der Stoffe in Beziehung steht, lässt sich auf Grund desselben Gleichgewichtsprinzips beantworten, das wir für die Frage nach den Beeinflussungen des Gleichgewichts bereits mehrfach angewendet haben. Es wird bei einem auf das Gebilde ausgeübten Zwange sich der Vorgang geltend machen, durch welchen dem Zwange entgegengewirkt wird. Haben wir also eine gesättigte Lösung und erhöhen ihre Temperatur, so wird sich das Gleichgewicht so verschieben, dass eine mit Temperaturerniedrigung verbundene Reaktion eintritt. In dem häufigeren Falle, dass die Auflösung der festen Stoffe unter Wärmebindung, also unter Temperaturerniedrigung erfolgt, wird dieser Vorgang eintreten müssen, und die Löslichkeit wird mit der Temperatur zunehmen. Es giebt aber auch Fälle, wo durch die Auflösung Wärme entwickelt wird. Solche Stoffe werden ihre Löslichkeit mit steigender Temperatur vermindern. Stoffe endlich, welche ihren Sättigungszustand ohne Wärmewirkung ändern, werden auch eine von der Temperatur unabhängige Löslichkeit haben.

Diese Zusammenhänge sind in der That in vielen Fällen nachgewiesen worden; und es ist kein Fall bekannt, wo sich ein Widerspruch gezeigt hätte.

* Scheinbare Widersprüche sind allerdings durch eine falsche Anwendung der Theorie entstanden. Wie aus der Darlegung hervorgeht, handelt es sich um die Wärme, welche aufgenommen oder abgegeben wird, wenn sich in der, bei einer bestimmten Temperatur gesättigten Lösung weiteres Salz auflöst. Diese Wärmemenge darf nicht mit der verwechselt werden, welche die Auflösung des Stoffes im reinen Lösungsmittel begleitet, und welche gewöhnlich zum Gegenstande der Messung gemacht worden ist. Bei sehr wenig löslichen Stoffen sind zwar beide nicht erheblich verschieden; sie können nicht aber nur verschiedenen Wert, sondern sogar verschiedenes Zeichen in solchen Fällen haben, wo die Stoffe reichlich löslich sind.

Auskrystallisieren. Hieraus ergiebt sich nun das allgemeine Verhalten eines festen Stoffes und seiner Lösung. Hat sich dieser Stoff in einer Lösung gebildet, so wird er sich nicht früher ausscheiden können, als bis seine Konzentration grösser geworden ist, als der Sättigung bei

der vorhandenen Temperatur entspricht. Ist diese Konzentration überschritten, so kann die Ausscheidung eintreten, sie erfolgt aber nicht notwendig, da die Lösung auch übersättigt bleiben kann. Hat aber die Ausscheidung erst begonnen, so geht sie so weit, bis nur die der Sättigung entsprechende Menge in der Lösung vorhanden ist.

Bei Stoffen insbesondere, deren Löslichkeit mit der Temperatur zunimmt, erhält man durch Sättigen bei höheren Temperaturen Lösungen, die nach dem Abkühlen übersättigt sind, und daher den festen Stoff ausscheiden. Da dieser unter solchen Umständen meist gut krystallisiert, so nennt man ein solches Verfahren Umkrystallisieren. Von den in Fig. 72 angegebenen Stoffen lässt sich Kaliumchlorat aus der heissen Lösung sehr gut umkrystallisieren, da der Unterschied der Löslichkeiten bei verschiedenen Temperaturen sehr gross ist. Weniger gut eignet sich Kaliumchlorid dazu, und gar nicht Natriumchlorid. Will man solche Stoffe umkrystallisieren, so muss man andere Mittel anwenden, durch welche der feste Stoff ausgeschieden wird.

*Man kann diese Unterschiede durch den Versuch sehr anschaulich machen. Trägt man in siedendes Wasser so lange Kaliumchlorat ein, als sich noch welches löst, so scheidet sich beim Erkalten so viel von dem Salze aus, dass die Flüssigkeit zu einem unbeweglichen Brei erstarrt. Aus der in der Hitze gesättigten Lösung des Kaliumchlorids setzen sich viel weniger Krystalle ab, und aus der des Chlornatriums so gut wie keine.

Ausser durch Änderung der Temperatur kann man Lösungen auch durch Verminderung des Lösungsmittels zum Krystallisieren bringen. Dies geschieht bei flüchtigen Flüssigkeiten am leichtesten durch Verdampfen. Indem man z. B. das Wasser der natürlich vorkommenden Kochsalzlösungen, der Salzsolen, zum Verdampfen bringt, gewinnt man das in ihnen enthaltene Salz in krystallinischem Zustande. Dies Krystallisieren durch Eindampfen wird fast noch häufiger angewendet als das Krystallisieren durch Abkühlen.

Verhalten gemischter Salze. Ähnliche Gesetzmässigkeiten wie die eben dargelegten bestehen in dem Falle, dass mehrere Salze, oder allgemein mehrere feste Stoffe gleichzeitig zugegen sind. Auch in diesem Falle entspricht jeder Temperatur ein bestimmter Sättigungszustand, der von dem Verhältnis zwischen den Mengen der verschiedenen Phasen nicht abhängig ist. Allerdings ist die Löslichkeit bei der Anwesenheit mehrerer Salze für jedes einzelne nicht mehr dieselbe, als wenn es allein vorhanden wäre, sondern es findet eine gegenseitige Beeinflussung statt. Diese betrifft aber nur die Zahlenwerte, nicht die allgemeinen Verhältnisse.

Wird nun in einer gemengten Lösung der Sättigungszustand überschritten, so erfolgt die Überschreitung im allgemeinen nicht bei beiden Stoffen gleichzeitig, sondern die Lösung, die für den einen übersättigt ist, ist für den anderen noch ungesättigt. Deshalb scheidet sich aus einer solchen Lösung nur der eine feste Stoff aus, und man erreicht seine Trennung vom anderen.

Verdampft man z. B. eine Lösung irgend eines Salzgemisches, so wird sich zunächst nur das Salz ausscheiden, welches seinen Sättigungspunkt am ersten erreicht. Nimmt man die ausgeschiedenen Massen heraus, so gewinnt man sie in reinem Zustande. Erst wenn dann der Sättigungspunkt der anderen Stoffe erreicht ist, scheiden sich auch diese neben dem ersten aus, und man erhält Gemenge.

In solchen Fällen lässt sich gewöhnlich die Trennung noch weiter treiben, wenn man von der verschiedenen Veränderlichkeit der Löslichkeit mit der Temperatur Gebrauch macht. Hat man z. B. die Lösung von Kaliumchlorid und Kaliumchlorat, welche zuerst reines Chlorat auskrystallisieren liess, soweit gebracht, dass sie beide Salze nebeneinander ausscheiden würde, wenn man sie weiter eindampfte, so braucht man sie nur bei höherer Temperatur weiter zu konzentrieren. Alsdann ist das Chlorat verhältnismässig löslicher geworden, und die Flüssigkeit scheidet nur Chlorid ab; ist dann die Sättigung in Bezug auf Chlorat wieder fast erreicht, so wird beim Abkühlen ein Gemisch erhalten, welches viel Chlorat und wenig Chlorid enthält, und durch neues Auflösen und Krystallisieren zum grössten Teile getrennt werden kann. Durch Wiederholung der Trennungen kann man schliesslich die Aufgabe soweit lösen, dass der ungetrennte Rückstand vernachlässigt werden kann.

Wie die Aufgabe im einzelnen Falle zu behandeln ist, hängt demnach von der Kenntnis der Löslichkeitsverhältnisse ab. Die dargelegten allgemeinen Beziehungen gestatten, in jedem Falle den zweckmässigsten Plan zu ermitteln.

Überchlorsäure. Eine weitere Stufe zwischen Chlorat und Sauerstoff lernt man kennen, wenn man Kaliumchlorat oder ein anderes Chlorat vorsichtig erhitzt. Ein Teil des Salzes, dessen Menge von äusseren Umständen, vorwiegend von der Beschaffenheit des Gefässes und der Anwesenheit fester Verunreinigungen im Salze bestimmt wird, zersetzt sich zu Sauerstoff und Chlorkalium; ein anderer Teil geht dagegen in eine sauerstoffreichere Verbindung über.

Wenn man Kaliumchlorat bei einer etwas über seinem Schmelzpunkte liegenden Temperatur erhält, so wird die anfangs erhebliche Sauerstoffentwickelung immer langsamer, und lange bevor der vorhandene Sauerstoff ausgetrieben worden ist, hört sie ganz auf. Gleichzeitig beginnen sich feste Krusten aus dem flüssigen Salze abzuscheiden, und wenn die Gasentwickelung zu Ende ist, ist auch das Salz wieder erstarrt, obwohl die Temperatur nicht niedriger geworden ist.

Das entstandene Salzgemisch lässt sich durch Krystallisation leicht in Chlorkalium, das leicht löslich ist, und ein neues Salz spalten, dessen Löslichkeit in Wasser sehr gering ist. Man erhält es nahezu rein, wenn man das feingepulverte Gemisch mit kaltem Wasser auszieht, wodurch das meiste Chlorkalium entfernt wird, und den Rückstand in heissem Wasser löst; beim Erkalten krystallisiert das neue Salz aus.

Es zeigt sich bei der Analyse aus Kalium, Chlor und Sauerstoff entsprechend der Formel $KClO_4$ zusammengesetzt, und ist daher das Kaliumsalz einer neuen Säure $HClO_4$, welche Überchlorsäure heisst. Ihre Salze sind die überchlorsauren Salze oder Perchlorate.

Die freie Säure entsteht aus der Chlorsäure ähnlich wie das Kaliumsalz aus dem Chlorat, wenn man die Chlorsäure in der Hitze eindampft. Ein Teil der Säure zerfällt dann in Wasser, Chlor und Sauerstoff (S. 220); ein anderer Teil dagegen geht unter Aufnahme von Sauerstoff aus dem zersetzten Teile in Überchlorsäure über.

Folgende Gleichung veranschaulicht den Vorgang beim Kaliumsalz

$$4\,KClO_3 = 3\,KClO_4 + KCl.$$

Bei der Säure ist die Formel die gleiche, nur ist H an die Stelle von K zu setzen.

Obwohl die Umwandlung unter Sauerstoffentwickelung stattfindet, scheint diese doch unwesentlich zu sein, denn bei sehr vorsichtigem Erhitzen kann man die Umwandlung eintreten lassen, ohne dass Sauerstoff entweicht.

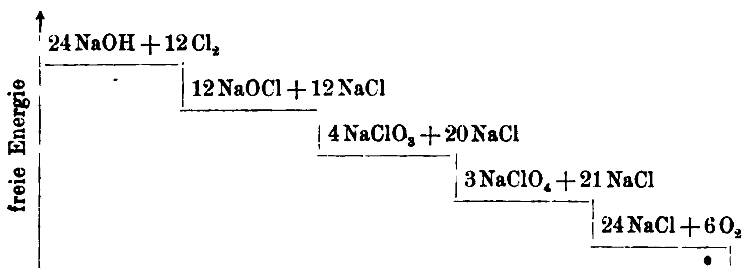
Eigenchaften der Überchlorsäure. Überchlorsäure ist viel beständiger, als die anderen Sauerstoffsäuren des Chlors. Während die Hypochlorite mit Salzsäure augenblicklich, und die Chlorate sehr leicht sich zu Wasser und Chlor umsetzen, findet dies bei den Perchloraten nicht statt, und man kann Kaliumperchlorat mit Salzsäure eindampfen, ohne dass eine Zersetzung und Chlorentwickelung eintritt. Deshalb ist es auch möglich, Überchlorsäure zu destillieren und aus Perchloraten durch Destillation mit Säuren Überchlorsäure zu gewinnen, obwohl der Siedepunkt der Säure ziemlich hoch liegt.

Die Überchlorsäure zeigt auffallend verschiedene Eigenschaften, je nachdem sie völlig wasserfrei ist, oder etwas Wasser enthält. Aus Kaliumperchlorat durch Destillation mit Schwefelsäure hergestellt, erscheint sie als eine bei über 200° siedende Flüssigkeit von öligem Aussehen, die überaus beständig ist und keine oxydierenden Eigenschaften zeigt. Sie enthält 70% reiner Säure und 30% Wasser. Mischt man die Flüssigkeit mit ihrem doppelten Volum Schwefelsäure und destilliert von neuem, so wird das Wasser durch die Schwefelsäure zurückgehalten, und es geht die reine Säure $HClO_4$ als eine stark rauchende Flüssigkeit über. Wird die Destillation fortgesetzt, so kommt eine wasserhaltige Säure, und verbindet sich in der Vorlage mit der wasserfreien zu einem krystallinischen Hydrat von der Zusammensetzung $HClO_4 + H_2O$. Aus diesem kann man durch vorsichtige Destillation wieder reine Säure erhalten. Diese ist farblos, sehr leicht flüchtig, hat die Dichte 1·78 und ist äusserst zersetzlich, so dass sie bei der Berührung mit oxydierbaren Stoffen gewöhnlich heftig explodiert. Mit Wasser zusammengebracht, löst sie sich unter starker Wärmeentwickelung mit zischendem Geräusch auf, und bildet nun eine sehr beständige Lösung, die beim Eindampfen wieder die ölige, beständige Säure von 70% ergiebt.

Die Ursache dieser grossen Unterschiede liegt wieder darin, dass die wässerige Lösung der Säure Ionen enthält, was bei der wasserfreien nicht der Fall ist (S. 186). Die Ionen sind viel beständiger, als die reine Säure, und daher ist auch von der Zersetzlichkeit der letzteren bei den Salzen der Überchlorsäure nichts zu beobachten.

Die Überchlorsäure bietet ein weiteres Beispiel für die Lösungen, deren Siedepunkte mit der Zusammensetzung derart wechseln, dass sie bei einem bestimmten Gehalte durch einen höchsten Wert gehen. Die bei der Salzsäure (S. 189) eingehend beschriebenen Verhältnisse finden sich auch hier wieder, und auch die Thatsache, dass die wasserarme Säure an feuchter Luft raucht, bildet einen weiteren Beleg für die Ähnlichkeit.

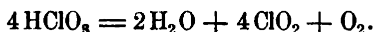
Die S. 216 angedeutete Stufenfolge der Einwirkungsprodukte des Chlors auf Natron muss nach dem Gesagten wie folgt vervollständigt werden.



Die beim Übergange zur zweiten Stufe entstehenden $12H_2O$ sind der Kürze wegen fortgelassen worden, da sie an den Umwandlungen nicht weiter teilnehmen.

Weitere Sauerstoffverbindungen des Chlors. Mit den bisher geschilderten Stoffen ist die Mannigfaltigkeit noch nicht zu Ende, welche die Verbindungen des Chlors mit Wasserstoff und Sauerstoff aufweisen können, wenn auch die noch nicht behandelten Stoffe an Bedeutung hinter den genannten zurückstehen.

Wenn man ein Chlorat mit einer starken Säure, z. B. Schwefelsäure zersetzt, so wird nach dem allgemeinen Schema zuerst Chlorsäure gebildet. Diese ist aber im wasserfreien Zustande nicht beständig, und erleidet sofort einen Zerfall nach der Formel



$$4HClO_3 = 2H_2O + 4ClO_2 + O_2.$$

Es bildet sich mit anderen Worten aus den Bestandteilen der Säure Wasser, welches für die Entstehung der beständigeren Ionen der übrigen Chlorsäure erforderlich ist.

Die Verbindung ClO_2, welche gleichzeitig entsteht, führt den Namen Chlordioxyd oder Chlorperoxyd und erscheint als ein gelbbraunes Gas, das sich unter 10° zu einer ähnlich gefärbten Flüssigkeit verdichten lässt. Das Gas wie die Flüssigkeit sind beide äusserst explosiv. Um dies zu zeigen,

bringt man auf den Boden einer 2 bis 3 l grossen, weitmündigen Flasche ein Schälchen mit etwas Kaliumchlorat und lässt einige Tropfen konzentrierter Schwefelsäure darauf fallen. Unter charakteristischem Knacken, das von kleinen Explosionen herrührt, entwickelt sich das gelbe Gas. Bringt man einige Augenblicke später einen erwärmten Metallstab, dessen Temperatur weit unter der sichtbaren Glut sein kann, in das Gas, so zersetzt es sich mit einem lebhaften Knall. Es zerfällt dabei in Chlor und Sauerstoff.

Das Chlorperoxyd ist nicht das Anhydrid einer bestimmten Säure, sondern giebt wenn es mit Natron zusammengebracht wird, Natriumchlorat und das Salz einer neuen Säure. Der Vorgang erfolgt nach der Formel



$$2\,ClO_2 + 2\,NaOH = NaClO_3 + NaClO_2 + H_2O.$$

Das Salz $NaClO_2$ heisst Natriumchlorit und die Säure chlorige Säure. Sie ist wenig bekannt und ihre Salze, die meist sehr unbeständig sind, haben noch keinerlei Anwendung gefunden.

Welche Stelle die Chlorite in der Umwandlungs- und Beständigkeitsreihe der Sauerstoffverbindungen des Chlors einnehmen, ist noch nicht bekannt. Anscheinend eine ziemlich hohe.

* **Thermochemische Verhältnisse bei den Sauerstoffverbindungen des Chlors.** Wie sich aus den explosiven Eigenschaften der meisten Stoffe dieser Gruppe vermuten lässt, enthalten die Verbindungen im allgemeinen bedeutend mehr Energie, als ihre Elemente, und verwandeln sich daher in diese unter Wärmeentwickelung. Wenn auch die hierbei hervortretenden Unterschiede der gesamten Energie mit denen der freien Energie (S. 215) nicht gleich sind, so stimmen beide doch so weit dem Zeichen und der Grössenordnung nach überein, dass in Ermangelung einer genaueren Kenntnis der letzteren die ersteren der Betrachtung zu Grunde gelegt werden können.

Chlormonoxyd zerfällt unter Wärmeentwickelung in seine Elemente, müsste also Wärme aufnehmen, wenn es aus ihnen entstände. Die Gleichung ist:



$$2\,Cl_2 + O_2 = 2\,Cl_2O - 2 \times 74\,J.$$

In Wasser löst sich das Gas unter Entwickelung von 39 J; die Entstehung der gelösten unterchlorigen Säure aus Wasser, Chlor und Sauerstoff würde also 35 J verbrauchen. Da aus Cl_2O zwei HOCl entstehen, so kommt auf jedes — 17·5 J, und wir haben die Gleichung:



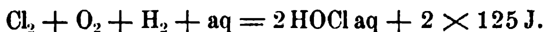
$$2\,Cl_2 + O_2 + aq = 4\,HOCl\,aq + 4 \times -17{\cdot}5\,J.$$

Berechnet man dagegen die Bildung der unterchlorigen Säure aus Chlor, Sauerstoff und Wasserstoff, so muss man noch die Bildungswärme des Wassers zufügen. Addiert man zu der letzten Gleichung



$$2\,H_2 + O_2 = 2\,H_2O + 2 \times 286\,J,$$

so folgt nach der Division mit zwei:



$$Cl_2 + O_2 + H_2 + aq = 2\,HOCl\,aq + 2 \times 125\,J.$$

Hier findet also eine bedeutende Wärmeentwickelung statt. Daher zerfällt auch die unterchlorige Säure nie in Chlor, Sauerstoff und Wasserstoff, sondern nur in Chlor, Sauerstoff und Wasser.

Zieht man von der Gleichung für die Bildungswärme der Salzsäure



$$Cl_2 + H_2 + aq = 2\,HCl\,aq + 2 \times 164\ J$$

die der unterchlorigen Säure ab, so folgt

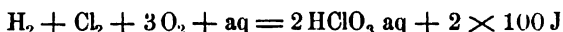


$$HOCl\,aq = HCl\,aq + O + 39\ J.$$

Das heisst: wenn unterchlorige Säure in Salzsäure und Sauerstoff zerfällt, so entwickeln sich 39 J. Wenn also die unterchlorige Säure als Oxydationsmittel wirkt, so ist die dabei stattfindende Wärmeentwickelung für jedes Verbindungsgewicht Sauerstoff um 39 J grösser, als wenn die Oxydation durch freien Sauerstoff erfolgte. Dies legt nahe, dass unterchlorige Säure (auch abgesehen von der grösseren Reaktionsgeschwindigkeit) ein stärkeres Oxydationsmittel ist, als freier Sauerstoff, und dass sie Stoffe zu oxydieren vermag, die durch diesen nicht oxydiert werden.

Hier ist auch Anlass, auf den S. 214 erwähnten Punkt zurückzukommen. Da der Übergang der unterchlorigen Säure in Sauerstoff und Salzsäure unter erheblicher Abnahme der freien Energie erfolgt, so kann sie dazu benutzt werden, um Oxyde herzustellen, welche aus Sauerstoff nur unter Zunahme von freier Energie entstehen könnten, also sich aus diesem unmittelbar nicht bilden. Da die Aufnahme von Sauerstoff durch die fraglichen Stoffe aus unterchloriger Säure notwendig gleichzeitig mit deren Zersetzung erfolgt, so ist hier die „Koppelung" gegeben, die S. 211 als Voraussetzung für die Benutzung der freien Energie eines Vorganges zur Ermöglichung eines anderen bezeichnet worden ist. So kann man beispielsweise mit unterchloriger Säure leicht verdünnte Salzsäure zu Chlor und Wasser oxydieren (S. 213), was mit freiem Sauerstoff nicht möglich ist, da sich umgekehrt aus Chlor und Wasser freier Sauerstoff bildet (S. 175).

Die Bildungswärme der **Chlorsäure** ist durch folgende Gleichungen gegeben:



$$H_2 + Cl_2 + 3\,O_2 + aq = 2\,HClO_3\,aq + 2 \times 100\ J$$



$$2\,Cl_2 + 5\,O_2 + aq = 4\,HClO_3\,aq - 4 \times 43\ J.$$

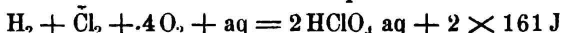
Daraus ergiebt sich die Wärmeentwickelung bei der Oxydation durch Chlorsäure:



$$HClO_3\,aq = HCl\,aq + 3\,O + 64\ J.$$

Es folgt also für jedes Verbindungsgewicht Sauerstoff 21 J; die Zahl ist bedeutend kleiner, als bei der unterchlorigen Säure, entsprechend der geringeren Oxydationsfähigkeit der Chlorsäure.

Für **Überchlorsäure** sind die entsprechenden Gleichungen:



$$H_2 + Cl_2 + 4\,O_2 + aq = 2\,HClO_4\,aq + 2 \times 161\ J$$



$$2\,Cl_2 + 7\,O_2 + aq = 4\,HClO_4\,aq + 4 \times 18\ J$$



$$HClO_4\,aq = HCl\,aq + 4\,O - 3\ J.$$

In allen drei Gleichungen spricht sich die grössere Beständigkeit der Überchlorsäure und ihre geringe Oxydationswirkung aus.

* **Das Verbindungsgewicht des Chlors.** Um das Verbindungsgewicht des Chlors mit genügender Genauigkeit zu bestimmen, ist ein ziemlich weiter Umweg nötig gewesen. Zuerst wurde Kaliumchlorat durch Glühen in Kaliumchlorid und Sauerstoff zerlegt. Berechnet man gemäss der Formel



$$KClO_3 = KCl + 3\,O,$$

wieviel Chlorkalium auf $3 \times 16 = 48$ Gewichtsteile Sauerstoff kommt, so stellt die Zahl das Verbindungsgewicht des Chlorkaliums, bezogen auf Sauerstoff gleich 16 dar. Da nun jedes Gramm Kaliumchlorat beim Glühen 0·6085 g Rückstand lässt, also 0·3915 g Sauerstoff verliert, so giebt die Proportion

$$KCl : 48 = 0{\cdot}6085 : 0{\cdot}3915$$

für das Verbindungsgewicht des Chlorkaliums $KCl = 74{\cdot}59$.

Nun wurde weiter bestimmt, wieviel Chlorsilber aus einer gegebenen Menge Chlorkalium erhalten werden kann. Da in beiden Salzen je ein Verbindungsgewicht Chlor enthalten ist, so ist das Verhältnis der Gewichte, in dem das eine aus dem anderen gebildet wird, auch gleich dem Verhältnis ihrer Verbindungsgewichte. Es ergab sich, dass auf jedes Gramm Chlorkalium 1·9224 g Chlorsilber erhalten wurden. Daraus ergiebt sich die Proportion

$$AgCl : 74{\cdot}59 = 1{\cdot}9224 : 1,$$

und damit $AgCl = 143{\cdot}39$.

Endlich wurde eine gewogene Menge Silber in Chlorsilber verwandelt. Jedes Gramm Silber ergab dabei 1·3284 g Chlorsilber, nahm also 0·3284 g Chlor auf. Berechnet man mit Hilfe dieser Beziehung, wieviel Chlor in einem Verbindungsgewicht Chlorsilber enthalten ist, so ergiebt sich endlich das Verbindungsgewicht des Chlors nach der Proportion

$$Cl : 143{\cdot}39 = 0{\cdot}3284 : 1{\cdot}3284$$

zu $Cl = 35{\cdot}45$.

Aus diesen Messungen lassen sich weiter die Verbindungsgewichte des Silbers und des Kaliums entnehmen. Zieht man von dem Verbindungsgewicht des Chlorsilbers, das gleich 143·39 gefunden war, das des Chlors ab, so folgt $Ag = 107{\cdot}94$. Die gleiche Rechnung beim Chlorkalium ergiebt: $K = KCl - Cl = 74{\cdot}59 - 35{\cdot}45 = 39{\cdot}14$.

Die Frage, warum ein solcher Umweg gegangen worden ist, beantwortet sich dahin, dass die einfachen Sauerstoffverbindungen des Chlors wegen ihrer zersetzlichen Beschaffenheit nicht rein genug herstellbar und nicht genau genug analysierbar sind. Die oben beschriebenen Umwandlungen lassen sich dagegen mit grösster Genauigkeit ausführen, und dies ist der entscheidende Grund, den indirekten Weg dem direkten vorzuziehen.

Elftes Kapitel.

Brom, Jod und Fluor.

A. Brom.

Allgemeines. Das Brom ist ein Element, das sich in allen seinen Verhältnissen dem Chlor eng anschliesst. Es wurde im Jahre 1826 durch Balard entdeckt und hat sich seitdem als ein zwar sehr verbreitetes, aber doch in viel geringerer Menge als Chlor anzutreffendes Element erwiesen. Seine Verbindungen kommen in geringen Mengen im Meerwasser vor und sind daher in allen Abdampfungsrückständen desselben, künstlichen wie natürlichen, enthalten. Aus letzteren, die sich in Deutschland namentlich bei Stassfurt finden, wird es gewonnen und in den Handel gebracht.

Das Brom ist eine dunkelbraunrote, nur in dünnen Schichten durchsichtige Flüssigkeit von 3·1 Dichte, die schon bei 60° siedet und auch bei Zimmertemperatur einen erheblichen Dampfdruck hat. Brom verdampft daher schon unter gewöhnlichen Verhältnissen stark, und da sein Dampf einen sehr unangenehmen Geruch hat und starke Ätzwirkungen auf die Schleimhäute ausübt, so muss man beim Arbeiten mit Brom Vorsicht beobachten. Bei —7° bis —8° erstarrt das Brom zu einer dunkelgefärbten Krystallmasse.

Der Dampf des Broms ist sehr schwer. Zerbricht man auf dem Boden einer leeren grossen Flasche ein mit Brom gefülltes Kügelchen, oder bringt auf ihren Boden einen Tropfen Brom mit einer Pipette, so nimmt man wahr, wie der entstandene braungelbe Dampf unten lagern bleibt und sich beim Bewegen der Flasche schwer fortwälzt. Erst bei längerem ruhigen Stehen hebt sich der Bromdampf langsam in die oberen Teile der Flasche, gemäss dem allgemeinen Gesetz der Diffusion der Gase, nach welchem erst dann Ruhe eintritt, wenn der Teildruck jedes vorhandenen Gases oder Dampfes im ganzen Raume gleich geworden ist (S. 95).

* Wiederholt man denselben Versuch, nachdem man die Flasche mit Wasserstoff gefüllt hat, so erfolgt die Diffusion weit schneller, und man kann, wenn zwei parallele Versuche mit Luft und mit Wasserstoff nebeneinander angestellt werden, bereits nach 5 bis 10 Minuten den grossen Unterschied in der Erhebung des Broms wahrnehmen. Dies erscheint auffallend, da der Dichteunterschied gegen Wasserstoff viel grösser ist, als gegen Luft, und daher die gegen die Schwere zu leistende Arbeit auch grösser wird. Dass trotzdem sich Bromdampf und Wasserstoff schneller mischen, rührt daher, dass die Diffusion im Wasserstoff viel schneller fortschreitet, weil die gegenseitige Reibung der Gase hier viel kleiner ist. Die Geschwindigkeit der Diffusion folgt einigermassen (aber keineswegs genau) dem gleichen Gesetz, wie die Geschwindigkeit des Ausflusses (S. 98), und ist beim Wasserstoff rund viermal so schnell, als bei Luft.

Die Dichtebestimmungen am Bromdampf haben ergeben, dass sein Normalgewicht gleich 160 ist, also fünfmal so gross, als das des Sauerstoffs. Bromdampf ist daher 5·5 mal so schwer, als Luft. Da das Verbindungsgewicht halb so gross (genau gleich 79·96) gefunden worden ist, so ist auch der Dampf des Broms nach der Formel Br_2 zusammengesetzt. Bei sehr hohen Temperaturen wird das Normalgewicht etwas kleiner. Da beim Jod ähnliche Verhältnisse eintreten, die dort genauer untersucht worden sind, so soll die Erörterung der Erscheinung dort vorgenommen werden.

In Wasser löst sich Brom auf und bildet eine gelb bis braun gefärbte Flüssigkeit, welche den Geruch des Broms hat, und in solchen Fällen, wo nur wenig von dem Stoffe erforderlich ist, an Stelle des reinen Broms angewendet werden kann. Die gesättigte Lösung enthält bei Zimmertemperatur etwa 3 °/₀ Brom. Sind in dem Wasser salzartige Bromverbindungen aufgelöst, so geht viel mehr Brom in die Lösung über, indem sich leicht zersetzliche Verbindungen bilden, die sich in den meisten Beziehungen verhalten, wie freies Brom. Auch diese Verhältnisse werden beim Jod eingehender besprochen werden.

Beim Abkühlen scheidet sich aus der wässerigen Lösung des Broms, dem Bromwasser, ein Hydrat in fester Gestalt aus, das sich dem Chlorhydrat ganz ähnlich verhält (S. 176).

Bromwasserstoff. Mit Wasserstoff bildet das Brom eine Verbindung HBr, die dem Chlorwasserstoff sehr ähnlich ist. Nur ist die Reaktion zwischen beiden Elementen bei weitem nicht so kräftig, wie beim Chlor. Vermischt man Bromdampf mit Wasserstoff, so tritt weder beim Durchschlagen eines elektrischen Funkens, noch bei der Belichtung mit Sonnenlicht eine plötzliche Reaktion ein, sondern es geht nur ein Teil der Gase in die Verbindung über. Man kann den Vorgang beschleunigen, wenn man sich katalytisch wirksamer Stoffe bedient. Als solche haben sich namentlich Platin und die ähnlichen Metalle erwiesen; leitet man ein geeignetes Gemisch von Wasserstoff und Bromdampf durch eine schwach erhitzte Röhre, die mit feinzerteiltem Platin gefüllt ist, so enthalten die ausströmenden Gase grosse Mengen Bromwasserstoff, und die Reaktion ist bei passender Anordnung so gut wie vollständig.

Leichter und für das Experiment geeigneter gewinnt man Bromwasserstoff durch die gleichzeitige Einwirkung von Brom und Phosphor auf Wasser. Der chemische Vorgang hierbei kann erst beim Phosphor vollständig erläutert werden; hier genüge der Hinweis, dass sich eine Teilung der Elemente des Wassers vollzieht. Der Sauerstoff verbindet sich mit dem Phosphor und der Wasserstoff mit dem Brom. Für sich ist das Brom nicht fähig, das Wasser zu zersetzen, da dies mit einer Vermehrung der freien Energie (S. 215) verbunden wäre. Verbindet man aber mit diesem Vorgange einen anderen, durch welchen eine erhebliche Verminderung derselben eintritt, so dass die Gesamtbilanz des Vorganges

auf eine Verminderung hinauskommt, so wird der Vorgang möglich. Der Hilfsvorgang ist in diesem Falle die Verbindung des Sauerstoffs mit Phosphor, von der wir ja wissen (S. 66), dass bei ihr grosse Energiemengen frei werden.

Der Versuch wird ausgeführt, indem man roten Phosphor nebst etwas Wasser in einen kleinen Kolben bringt und in dessen Stopfen einen Tropftrichter mit Brom und ein Ableitungsrohr anbringt, Fig. 73. Man schaltet noch ein U-Rohr dazu, das mit befeuchtetem roten Phosphor, der auf Glasstücken ausgebreitet ist, angefüllt wird. Dieses hat den Zweck, die aus dem Kolben etwa entweichenden Bromdämpfe gleichfalls in Bromwasserstoff zu verwandeln. Lässt man das Brom vorsichtig zutropfen, so findet in dem Kolben eine heftige, mit Feuererscheinung verbundene Reaktion statt, und aus dem U-Rohr entweicht ein farbloses Gas, das an der Luft dicke Nebel bildet und vom Wasser äusserst leicht aufgenommen wird, sich also dem Chlorwasserstoff höchst ähnlich verhält.

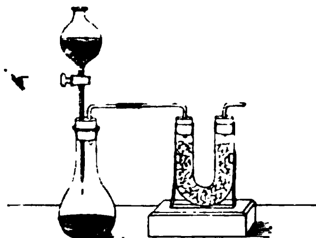


Fig. 73.

Über Quecksilber lässt sich der Bromwasserstoff nur schlecht auffangen, da er durch dieses Metall zersetzt wird, indem sich Bromquecksilber und Wasserstoff bilden; immerhin geht die Reaktion nicht schnell vor sich. Wegen seiner grossen Dichte kann er durch Verdrängung der Luft ähnlich dem Chlor gesammelt werden. Als Zeichen für die Füllung des Gefässes dient hier das Auftreten der starken Nebel an der Mündung.

Das Normalgewicht des Bromwasserstoffgases ist 81, entsprechend der Formel HBr. Das Gas zeigt merkliche Abweichungen von den einfachen Gesetzen.

Durch Druck und Kälte kann man Bromwasserstoffgas in eine Flüssigkeit verwandeln, welche bei -73° siedet und ähnlich dem Chlorwasserstoff im flüssigen Zustande nur eine verhältnismässig geringe Reaktionsfähigkeit hat.

Die Lösung des Bromwasserstoffs. Verbindet man mit dem Entwickelungsapparate Fig. 73 die Einrichtung zur Lösung des Gases, die S. 187 beschrieben worden ist, so kann man eine wässerige Lösung von Bromwasserstoff herstellen. Die bei 0° gesättigte Lösung enthält 80 % Bromwasserstoff; sie ist sehr stark sauer, raucht an der Luft und hat die Dichte 1·5. Verdünntere Lösungen rauchen weniger, und die Lösung von 48 % befindet sich in demselben Zustande, wie die 20 %ige Lösung des Chlorwasserstoffs: sie destilliert ohne Änderung ihrer Zusammensetzung über. Die dort (S. 189) geschilderten Verhältnisse wiederholen sich völlig ähnlich beim Bromwasserstoff, so dass sie nicht noch einmal beschrieben zu werden brauchen.

Die charakteristischen Reaktionen der Säuren sind beim Bromwasserstoff in derselben Weise entwickelt, wie beim Chlorwasserstoff, so dass äquivalente Lösungen beider Säuren sich nicht nur qualitativ, sondern auch quantitativ fast ganz übereinstimmend verhalten. Bromwasserstoff gehört daher zu den stärksten Säuren und ist bereits in mässig verdünnten Lösungen weitgehend in seine Ionen dissociiert.

Auf die Metalle wirkt Bromwasserstoff in derselben Weise ein, wie Chlorwasserstoff: es wird Wasserstoff entwickelt und es bilden sich die Bromide der Metalle. Diese stimmen überein mit den Verbindungen, welche man einerseits bei der Einwirkung der Hydroxyde derselben Metalle auf Bromwasserstoff (unter gleichzeitiger Bildung von Wasser) erhält, wie auch mit denen, die durch unmittelbare Einwirkung von Brom auf dieselben Metalle entstehen.

Die letztere Einwirkung ist im allgemeinen nicht ganz so energisch, wie beim Chlor, doch sind die Unterschiede nicht sehr gross. Man erhält eine Anschauung hiervon, wenn man in flüssiges Brom, das sich in einem Probiergläschen befindet, etwas dünngewalztes metallisches Zinn (Stanniol), wie es zum Einwickeln von Chokolade und ähnlichen Stoffen dient, einträgt. Die beiden Elemente vereinigen sich alsbald unter dunkelroter Feuererscheinung und Entwickelung dicker Dämpfe. Wegen der Giftigkeit derselben muss man den Versuch unter einem gutziehenden Abzuge anstellen.

Die wässerigen Lösungen der Bromwasserstoffsäure und der meisten Metallbromide enthalten das Brom im Ionenzustande. Es zeigt in dieser Gestalt die allgemeinen Ioneneigenschaften der elektrolytischen Leitfähigkeit; auch die Zahlenwerte derselben stimmen in den meisten Fällen mit denen der äquivalenten Chloride sehr nahe überein. Eine Reaktion mit Silberlösungen ist gleichfalls vorhanden, und der Niederschlag von Bromsilber, der durch Silbersalze in allen Lösungen hervorgebracht wird, welche Bromion enthalten, sieht dem Chlorsilber ganz ähnlich, ist nur etwas gelblich gefärbt und noch viel weniger löslich, als Chlorsilber. Beim Silber werden die Reaktionen angegeben werden, durch die man beide Stoffe voneinander unterscheiden kann.

Wenn man Chlor in Lösungen bringt, die Bromion enthalten, so findet ein Austausch der Zustände statt: das Chlor geht in Chlorion über und das Bromion in Brom. Deshalb färben sich alle derartigen Lösungen auf Zusatz von Chlorwasser gelb, und da diese Färbung schon bei sehr geringer Konzentration des Broms gut sichtbar ist, so dient sie als Erkennungszeichen oder Reagens für Bromion. Da Chlorion natürlich mit Chlor überhaupt nicht reagieren kann, so dient dies Reagens gleichzeitig zur Unterscheidung des Bromions vom Chlorion und zur Erkennung des ersten neben dem letzteren.

Benutzt man zur Bezeichnung der Ionen den Strich, wie S. 206 angegeben, so ist die fragliche Reaktion so zu schreiben:

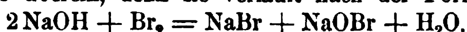


$$2\,Br' + Cl_2 = 2\,Cl' + Br_2.$$

Es kann natürlich kein Bromion in einer Lösung anwesend sein, wenn nicht eine äquivalente Menge von irgend welchem Kation anwesend ist; letzteres spielt aber bei dem Vorgange keine Rolle, und dieser verläuft in gleicher Weise, welches auch das Kation sein mag.

Man bedient sich dieser Reaktion zur Herstellung des Broms aus den Flüssigkeiten, in denen Bromverbindungen natürlich vorkommen, insbesondere den Mutterlaugen von der Verarbeitung der Stassfurter Kalisalze (S. 54). Diese Salzlösungen enthalten alle das Brom in Ionenform, und wenn man in sie Chlor einleitet und die Flüssigkeit destilliert, so geht das leichtflüchtige Brom mit den Wasserdämpfen über. Das für diesen Zweck dienende Chlor kann auch in der Flüssigkeit selbst hergestellt werden, indem man sie z. B. mit einem Hypochlorit (Chlorkalk) versetzt und Salzsäure zufügt. Nur muss man durch eine vorläufige Bestimmung des Bromgehaltes der Laugen dafür Sorge tragen, dass man eher etwas zu wenig, als zu viel Chlor anwendet, damit das entstehende Brom nicht durch Chlor verunreinigt wird.

Sauerstoffsäuren des Broms. Von Natronlösung wird das Brom leicht aufgelöst, wobei die Flüssigkeit hellgelb gefärbt bleibt. Sie enthält dann neben Natriumbromid unterbromigsaures Natrium oder Natriumhypobromit. Die Reaktion stimmt völlig mit der entsprechenden beim Chlor überein, denn sie verläuft nach der Formel



$$2\,NaOH + Br_2 = NaBr + NaOBr + H_2O.$$

Die entstehende Lösung findet im Laboratorium Anwendung und wird kurz Bromlauge genannt. Sie wirkt durch den Sauerstoff des Hypobromits ebenso oxydierend, wie Hypochloritlösung.

Auch kann man die entsprechende unterbromige Säure, $HOBr$, in verdünnter wässeriger Lösung herstellen; sie gleicht sehr der unterchlorigen Säure.

Bei längerem Stehen, namentlich wenn ein Überschuss von Brom zugegen ist, wandelt sich die Lösung in eine andere um, in welcher Natriumbromat neben Bromid enthalten ist. Auch hier wendet man besser eine Lösung von Kaliumhydroxyd an. Setzt man zu einer solchen ohne abzukühlen Brom, bis dessen Farbe bestehen bleibt, so scheidet sich alsbald ein krystallinischer Niederschlag des entsprechenden Kaliumsalzes aus. Die Reaktion ist, wenn man das Zwischenstadium des Hypobromits nicht in Betracht zieht,



$$6\,KOH + 3\,Br_2 = 5\,KBr + KBrO_3 + 3\,H_2O.$$

Aus dem Salze kann man auf gleiche Weise Bromsäure, $HBrO_3$, wie Chlorsäure aus dem Chlorat in wässeriger Lösung gewinnen. Diese ist der Chlorsäure sehr ähnlich, nur noch leichter zersetzbar. Im wasserfreien Zustande ist sie nicht bekannt.

Eine Überbromsäure ist noch nicht hergestellt worden. Ebenso ist keine Bromsauerstoffverbindung bekannt, die dem Chlormon- und -dioxyd entspräche. Allgemein sind die sauerstoffhaltigen Bromverbindungen leichter zersetzbar, als die entsprechenden Chlorverbindungen.

Das Verbindungsgewicht des Broms ist auf ähnlichem Wege wie das des Chlors ermittelt worden; es beträgt Br = 79·97, also fast genau 80. Doch ist die Abweichung von der runden Zahl kein Versuchsfehler, sondern unzweifelhaft nachgewiesen.

B. Jod.

Allgemeines. An das Chlor und Brom schliesst sich als drittes ähnliches Element das Jod. Sein Verbindungsgewicht ist das höchste von den dreien, denn es beträgt 126·86 und in seinen Eigenschaften entfernt es sich vom Brom meist in derselben Richtung, wie das Brom vom Chlor.

Jod ist bei gewöhnlicher Temperatur ein fester krystallinischer Stoff von violettschwärzlicher Farbe, von der Dichte 5 und mit einer Andeutung metallischen Glanzes. Bei 114° schmilzt es zu einer tiefbraunen Flüssigkeit. Schon bei gewöhnlicher Temperatur sendet es ein wenig Dampf aus, den man in einem grösseren Gefässe, in welchem etwas Jod liegt, an seiner rotvioletten Farbe leicht erkennen kann. Der Siedepunkt des Jods liegt indessen erst bei 184°.

Dampfförmiges Jod ist schön violett gefärbt. Um diese Farbe und gleichzeitig die grosse Dichte des Joddampfes zu beobachten, erhitzt man einen grossen Rundkolben kräftig durch fleissiges Umdrehen in einer grossen Flamme und wirft dann einige Krystalle Jod in das heisse Gefäss. Alsbald verwandeln sich diese in einen dunkelvioletten Dampf, der zu unterst liegen bleibt und sich beim Bewegen des Gefässes der Schwere in hohem Grade unterworfen zeigt.

Die Dichte des Joddampfes ist sehr bedeutend, etwa neunmal so gross, wie die der Luft. Das Normalgewicht ist 254, der Dampf hat also die Formel J_2. Über sein Verhalten bei hoher Temperatur wird alsbald berichtet werden.

In Wasser ist Jod nur spärlich löslich, doch genügend, dass man in dickeren Schichten die braune Farbe erkennen kann, mit der es in Lösung geht. Ist in dem Wasser ein salzartiges Jodid enthalten, so lösen sich viel grössere Mengen mit brauner Farbe auf. Dies rührt von der Bildung eines Ions J_3' her, wie alsbald erörtert werden soll.

In anderen Flüssigkeiten ist das Jod meist reichlicher löslich. In Weingeist löst es sich mit einer ähnlichen braunen Farbe, wie in wässerigen Jodsalzlösungen. Die Lösung findet Anwendung in der Medizin und heisst Jodtinktur. Andere Lösungsmittel, wie Schwefelkohlenstoff und Chloroform, nehmen es mit schön violetter Farbe auf, die der des Dampfes ähnlich ist. Worauf diese Unterschiede der Farbe beruhen, ist noch nicht festgestellt, doch scheint es, dass sich in den braunen Lösungen Verbindungen zwischen dem Jod und dem Lösungsmittel bilden, die sehr leicht zersetzlich sind.

Schüttelt man eine Lösung von Jod in Wasser mit etwas Schwefelkohlenstoff[1]), so verschwindet die Farbe des Jods in der wässerigen Lösung, und der Schwefelkohlenstoff färbt sich rotviolett. Das Jod verlässt also das Wasser, um sich im Schwefelkohlenstoff zu lösen. Dies ist ein Beispiel einer allgemeinen Erscheinung, die bestimmten Gesetzen unterliegt.

Das Teilungsgesetz. Hat man zwei Flüssigkeiten A und B, die miteinander nicht (oder vielmehr nur wenig) mischbar sind, und setzt zu ihnen einen Stoff, der in beiden löslich ist, so löst sich dieser im allgemeinen in beiden Flüssigkeiten auf und es stellt sich ein Gleichgewichtszustand her. Dieser ist durch das Gesetz bestimmt, dass der Stoff sich zwischen beiden Lösungsmitteln so teilt, dass seine Konzentrationen in beiden ein konstantes Verhältnis aufweisen.

Dies Verhältnis ist unabhängig von den Mengen der beiden Lösungsmittel, von der absoluten Konzentration, wenigstens innerhalb bestimmter Grenzen, und hängt nur von der Natur der drei Stoffe und der Temperatur ab.

Jod verteilt sich z. B. zwischen Wasser und Schwefelkohlenstoff im Verhältnis 1 : 200. Wenn man also irgend welche Mengen Wasser, Jod und Schwefelkohlenstoff miteinander schüttelt und dann die beiden Lösungen untersucht, so findet man in jedem ccm der Schwefelkohlenstofflösung 200 mal mehr Jod, als in einem ccm der wässerigen Lösung.

Wie aus diesen Zahlen hervorgeht, ist die Konzentration im Schwefelkohlenstoff sehr viel grösser als im Wasser; deshalb geht auch, wie sich beim Versuch zeigt, der grösste Teil des Jods in den ersteren über, wenn man eine wässerige Jodlösung mit Schwefelkohlenstoff schüttelt.

Dies Gesetz gilt nur für das im elementaren Zustande vorhandene Jod, nicht für etwaige Jodverbindungen. Färbt man Schwefelkohlenstoff durch Jod dunkelviolett und schüttelt die Lösung dann mit Natronlösung, so verschwindet alsbald die violette Farbe und das Jod geht in die wässerige Lösung über. Es ist dort aber nicht mehr als Jod vorhanden, sondern hat mit dem Natron Salze gebildet[2]). Setzt man zu der Lösung Salzsäure, durch welche wieder freies Jod gebildet wird, und schüttelt um, so wird der Schwefelkohlenstoff sofort wieder violett.

Joddampf. Es wurde schon erwähnt, dass der Dampf des Jods das Normalgewicht 254 hat. Dies gilt für die Temperaturen oberhalb

---

[1]) Schwefelkohlenstoff ist eine Verbindung von Schwefel mit Kohlenstoff, die eine farblose schwere Flüssigkeit darstellt, welche sich mit Wasser nicht mischt.

[2]) Die Reaktionen hierbei stimmen mit denen völlig überein, welche Chlor oder Brom mit Natron geben, und es wird deshalb auf deren frühere Erklärung (S. 211) verwiesen.

des Siedepunktes bis in die Nähe von 500°. Steigert man die Temperatur noch weiter, so dehnt sich der Joddampf stärker aus, als ein normales Gas, und sein Normalgewicht wird daher kleiner. Die Abweichung wird um so grösser, je höher man die Temperatur steigen lässt. Bei 1500° endlich ist der halbe Wert erreicht, und eine weitere Erhöhung der Temperatur hat keinen Einfluss mehr.

Diese Darlegung gilt für den Fall, dass der Druck gleich einer Atmosphäre ist. Ist er kleiner, so zeigt sich das erste Auftreten zu kleinen Dichten bereits bei niedrigerer Temperatur und der halbe Wert wird früher erreicht. Darüber hinaus bleibt aber das Normalgewicht wieder konstant.

Fig. 74 zeigt diese Verhältnisse anschaulich; nach unten sind die Normalgewichte, nach rechts die Temperaturen abgetragen. Die beigeschriebenen Zahlen geben die Drucke an.

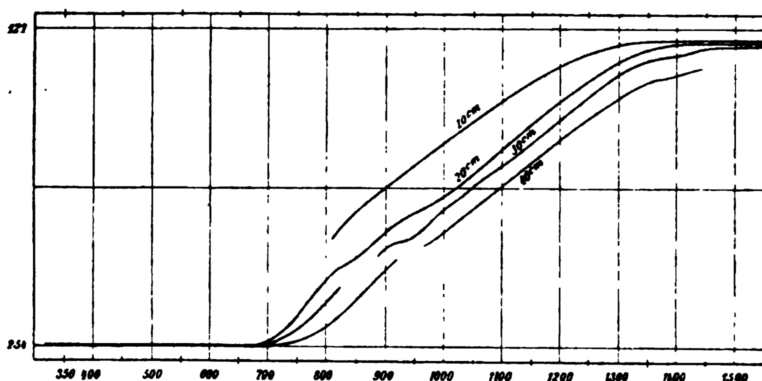


Fig. 74.

Diese Thatsachen zeigen, dass beim Erhitzen des Joddampfes eine Umwandlung des Dampfes J_2 in den Dampf J eintritt, der Gleichung $J_2 = 2J$ entsprechend. Man nennt einen derartigen Zerfall eines Stoffes in einfachere Stoffe Dissociation. Aus dem Umstande, dass der Zerfall bei steigender Temperatur zunimmt, ist zu schliessen, dass dabei Wärme verbraucht wird, gemäss dem wiederholt ausgesprochenen allgemeinen Prinzip des Widerstandes. Aus dem Umstande ferner, dass die Umwandlung von J_2 in 2 J bei konstantem Volum eine Zunahme des Druckes hervorbringen würde, da ja die zweite Form bei gleichem Drucke den doppelten Raum einnehmen würde, also bei gleichem Raume den doppelten Druck ergiebt, lässt sich nach demselben Prinzip schliessen, dass durch Druckverminderung der Zerfall befördert wird, da sich dieser der Druckverminderung widersetzt. Die in Fig. 74 dargestellten Versuche stehen mit diesem Schluss in Übereinstimmung.

Den Stoff J muss man im Verhältnis zu J_2 als einen neuen Stoff ansehen, der neue Eigenschaften hat. Die Schwierigkeit der Untersuchung bei den hohen Temperaturen hat bisher verhindert, solche Unterschiede messend nachzuweisen, doch findet sich die Angabe, dass eine Änderung der Farbe des Dampfes beobachtet worden sei.

Jodstärke. Das elementare Jod ist schon an sich durch seine starke Färbung in reinem Zustande, wie als Dampf und als gelöster Stoff ausgezeichnet. Noch kleinere Mengen, als durch die Farbe des freien Jods kann man durch die Farbe einer merkwürdigen Verbindung erkennen, welche das Jod mit der Stärke eingeht.

Stärke ist ein organischer, d. h. aus Kohlenstoff nebst Wasserstoff und Sauerstoff zusammengesetzer Stoff, welche in Pflanzen ausserordentlich verbreitet vorkommt, und sich namentlich in den Samen oder gleichwertigen Teilen des pflanzlichen Organismus ansammelt. Sie wird meist aus Kartoffeln oder Weizen dargestellt, und erscheint in der Gestalt eines weissen Pulvers, das in kaltem Wasser unlöslich ist, in heissem aber zu einer gallertartigen Masse aufquillt. Nimmt man viel Wasser, etwa das hundertfache Gewicht der Stärke, so erhält man eine Flüssigkeit, die man in der Hitze von den ungelöst gebliebenen Zellwänden abfiltrieren kann, und die dann klar aussieht und flüssig bleibt.

Diese Stärkelösung hat nun die Eigenschaft, sich mit freiem Jod schön blau zu färben. Diese Färbung ist ausserordentlich stark; die durch Schütteln von Jod mit Wasser entstehende, ganz schwach bräunlich gefärbte Lösung wird mit Stärkelösung dunkelblau, und etwas jodreichere Flüssigkeiten werden bis zur Undurchsichtigkeit gebläut. Die Verbindung, welche hierbei entsteht, enthält das Jod nur in sehr locker gebundenem Zustande; sie reagiert fast in jeder Beziehung wie freies Jod, und man benutzt sie daher bei vielen chemischen Reaktionen, bei denen Jod entsteht oder verbraucht wird, als Kennzeichen für die ersten, bez. letzten Spuren Jod.

Erwärmt man eine Lösung von Jodstärke, wie man den blauen Stoff nennt, so entfärbt sie sich nahe unterhalb des Siedepunktes, und die Flüssigkeit zeigt nur die schwach bräunliche Farbe des Jods. Beim Abkühlen kommt die blaue Farbe wieder zum Vorschein, zum Zeichen, dass sich die Verbindung aus den Bestandteilen wieder bildet.

* Man kann dem Versuche eine sehr anschauliche Form geben, wenn man die durch Erwärmen in einem Proberöhrchen entfärbte Lösung durch teilweises Einstellen des Röhrchens in kaltes Wasser nur in ihrer unteren Hälfte abkühlt. Dann wird nur diese blau, und da die abgekühlte Flüssigkeit als die dichtere ungestört unten liegen bleibt, so ist der Übergang ziemlich scharf. In dem Masse, als die Flüssigkeit sich abkühlt, rückt die blaue Färbung von unten nach oben.

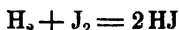
Diese Farbenerscheinung dient sowohl zur Erkennung des Jods, wie zu der der Stärke, und hat für beide Zwecke einen grossen Wert.

Jodwasserstoff. Jod und Wasserstoff verbinden sich zu Jodwasserstoffsäure, welche die Formel HJ gemäss ihrer Dichte 128 hat und bei gewöhnlicher Temperatur ein farbloses Gas, gleich den anderen Halogenwasserstoffsäuren ist. Die Verflüssigung des Jodwasserstoffs unter Atmosphärendruck erfolgt indessen schon bei — 34°.

Die Verbindung der beiden Elemente ist noch weniger beständig, als beim Bromwasserstoff. Vermischt man Wasserstoff und Joddampf zu gleichen Volumen und erhitzt das Gemenge, so verbindet sich nur ein Teil der Elemente zu Jodwasserstoff, ein anderer bleibt unverbunden. Dies Verhältnis ändert sich auch nicht, wenn man Platinschwamm hinzufügt; es wird nur der schliesslich unveränderliche Zustand viel schneller erreicht. Dieser ist mit der Temperatur etwas veränderlich; bei 520° verbinden sich 76% des Gemenges.

Umgekehrt zerfällt der fertig gebildete Jodwasserstoff, wenn er erhitzt wird, zum Teil in Jod und Wasserstoff, und zwar stellt sich schliesslich genau die gleiche Zusammensetzung heraus, wie im ersten Falle. Die Gegenwart von Platinschwamm beschleunigt hier die Zersetzung, wie sie dort die Verbindung beschleunigt hatte, gemäss dem allgemeinen Gesetze für katalytische Beschleunigungen.

Der Formel gemäss



$$H_2 + J_2 = 2\,HJ$$

entstehen aus zwei Volumen der gemischten Gase zwei Volume der Verbindung; der Vorgang erfolgt also ohne Volumänderung. Nun haben wir eben (S. 238) gesehen, dass eine Verminderung des Druckes den Vorgang befördert, der bei konstantem Volum eine Druckvermehrung bewirken würde. Versucht man die Regel hier anzuwenden, so wird man in die Verlegenheit gesetzt, dass keiner der beiden möglichen Vorgänge, die Bildung oder die Zersetzung des Jodwasserstoffs eine Druckvermehrung hervorbringen würde. Der hieraus zu ziehende Schluss ist, dass in diesem Falle eine Änderung des Druckes keinen Einfluss auf das chemische Gleichgewicht hat. Die Erfahrung hat den Schluss bestätigt.

Man kann diesen Fall verallgemeinern und die Regel aussprechen: werden bestimmte Zustände durch gegebene Vorgänge nicht geändert, so beeinflusst eine Änderung dieser Zustände auch umgekehrt jene Vorgänge nicht. So einfach diese Regel aussieht, so überraschende Schlüsse lassen sich gelegentlich mit ihrer Hilfe ziehen.

Ausser durch Erhitzen von Jod und Wasserstoff bei Gegenwart von Platin kann man den Jodwasserstoff auch auf ähnliche Weise, wie den Bromwasserstoff, mittels Phosphor und Wasser herstellen. Die Reaktion ist in diesem Falle viel weniger heftig, man kann roten Phosphor, Wasser und Jod im Verhältnis 1 : 4 : 15 und nach der angegebenen Reihenfolge vorsichtig mischen, ohne dass eine erhebliche Reaktion erfolgt; beim Erwärmen entwickelt sich dann der Jodwasserstoff, der durch Luftver-

drängung gesammelt werden kann. Da er über 4 mal dichter ist, als Luft, geschieht dies ohne Schwierigkeit.

Da der Jodwasserstoff so leicht zerfällt, wirken fast alle Stoffe, die Wasserstoff binden, auf ihn ein. Giesst man das schwere Gas in einen Cylinder mit Chlor, so erfüllt sich dieser unter Flammenerscheinung mit violettem Joddampf, indem sich gleichzeitig Chlorwasserstoff bildet. Mit Sauerstoff oder Luft gemischt und entzündet, verbrennt der Jodwasserstoff unter Abscheidung von Jod und Bildung von Wasser. Auf zahlreiche andere Stoffe wirkt der Jodwasserstoff ähnlich ein, so dass man ihn vielfach anwenden kann, wo es sich um die Zuführung von Wasserstoff zu anderen Stoffen handelt. Auch zur Entfernung von Sauerstoff aus Verbindungen (indem sich dieser mit dem Wasserstoff des Jodwasserstoffs zu Wasser verbindet) lässt er sich erfolgreich verwenden. Hierbei ist es nützlich, dem Gemisch Phosphor hinzuzufügen, damit dieser mit dem gebildeten Jod und Wasser wieder Jodwasserstoff bilden kann.

Jodwasserstoff und Wasser. Schon der Umstand, dass Jodwasserstoff an der Luft stark raucht, lässt darauf schliessen, dass er sich zum Wasser ganz ebenso verhält, wie die beiden anderen Halogenwasserstoffsäuren. Er löst sich in der That im Wasser sehr reichlich auf; die bei 0° gesättigte Lösung hat eine Dichte von fast 2 und enthält rund 90% Jodwasserstoff. Die „konstante" Lösung hat 57% Jodwasserstoff und siedet bei 126°.

Die wässerige Lösung des Jodwasserstoffs zeigt die allgemeinen Säureeigenschaften in ganz demselben Grade, wie die beiden anderen Halogenwasserstoffsäuren; sie ist gleich stark in Ionen gespalten und wirkt infolgedessen als Säure nicht schwächer, als eine der anderen Säuren. Die Stärke der Säure, d. h. ihr Säurecharakter, hängt durchaus nicht von der Beständigkeit der Verbindung selbst ab, sondern nur von dem Grade der Ionenbildung. Wegen der geringeren Flüchtigkeit der wässerigen Jodwasserstoffsäure gegenüber den beiden anderen Säuren kann die Jodwasserstoffsäure sogar deren Salze zersetzen, und wenn man Chlornatrium mit Jodwasserstoffsäure eindampft, so hinterbleibt Jodnatrium nach der Formel $NaCl + HJ = NaJ + HCl$. Man hat sich die Reaktion in der S. 213 dargelegten Weise zu deuten, nach welcher von den möglichen Verbindungen die flüchtigste, hier der Chlorwasserstoff, entweicht und den Fortschritt der Reaktion ermöglicht.

Lässt man eine wässerige Lösung von Jodwasserstoff an der Luft stehen, so färbt sie sich sehr bald braun; und im Laufe der Zeit verschwindet der Jodwasserstoff und es scheidet sich festes Jod in schönen Krystallen ab. Dies geschieht nach der Formel $4HJ + O_2 = 2H_2O + 2J_2$, d. h. der Jodwasserstoff wird durch den Sauerstoff der Luft oxydiert und geht in Wasser und Jod über. Das freigemachte Jod bleibt anfangs in der Flüssigkeit gelöst; in dem Masse aber, wie aus ihr der Jodwasserstoff verschwindet, nimmt auch das Lösevermögen ab, und das Jod scheidet sich in fester Gestalt aus.

Es muss die Frage aufgeworfen werden, warum das Jod in verdünnter Jodwasserstoffsäure löslich ist, da es in reinem Wasser fast unlöslich ist. Andere Säuren, wie verdünnte Chlorwasserstoffsäure, lösen es auch nicht mehr als Wasser.

Die Antwort ist, dass sich das Jod mit dem Jodion der Jodwasserstoffsäure zu dem Ion J_3' verbinden kann, das braun gefärbt ist. Die Verbindung ist nicht vollständig, etwa die Hälfte des Jodions bleibt unverbunden. Daher löst sich etwa so viel freies Jod in der Lösung der verdünnten Jodwasserstoffsäure auf, als darin Jod in Gestalt von Jodion bereits enthalten ist. In konzentrierteren Lösungen ist indessen die Löslichkeit des Jods bedeutend grösser.

Aus dem Gesagten folgt, dass sich Jod ebenso in den Lösungen aller Jodmetalle, die Jodion zu bilden vermögen, in demselben Betrage lösen muss; dies hat die Erfahrung auch ergeben.

Die eben angestellten Betrachtungen können verallgemeinert werden. Wenn in verdünnten Lösungen die Löslichkeit eines Stoffes durch einen Zusatz gesteigert wird, so ist dies darauf zurückzuführen, dass der gelöste Stoff durch diesen Zusatz entsprechend der Zunahme der Löslichkeit in eine andere Verbindung umgewandelt wird. Es geht dann soviel in Lösung, bis der unverbundene Teil des Stoffes ungefähr ebensoviel beträgt, als er in dem reinen Lösungsmittel betragen würde; der Überschuss befindet sich im Verbindungszustande.

Dass diese Betrachtung nur für verdünnte Lösungen ausgesprochen ist, wird dadurch bedingt, dass reichlichere Zusätze die Beschaffenheit des Lösungsmittels ändern und dadurch die Löslichkeit beeinflussen. Ein Beispiel liegt gerade beim Jod vor, das von konzentrierter Jodwasserstoffsäure, bez. konzentrierten Jodidlösungen viel reichlicher gelöst wird, als es nach jener Ursache allein der Fall sein sollte.

Man wird also in den braunen Lösungen des Jods in Jodiden nur einen sehr kleinen Teil des Jods als im freien Zustande befindlich anzusehen haben, nämlich nicht mehr, als sich in Wasser löst (S. 236). Dennoch verhalten sich die Lösungen meist so, als wenn alles aufgenommene Jod frei wäre. Dies rührt daher, dass in dem Masse, als durch irgend einen Vorgang das freie Jod entfernt wird, neues sich durch Spaltung des Ions J_3' in $J' + J_2$ bildet. Dieser Vorgang erfolgt so schnell, dass in keinem Augenblicke ein vollständiger Mangel an freiem Jod eintritt, solange noch etwas von Trijodion J_3' vorhanden ist.

Dass aber in der That das Jod gebunden und nicht frei ist, sieht man, wenn man eine Lösung von Jod in Schwefelkohlenstoff mit viel Jodwasserstoff- oder Jodkaliumlösung schüttelt. Wiewohl durch reines Wasser dieser Lösung keine merkliche Menge Jod entzogen werden kann (S. 237), so verschwindet in diesem Falle die violette Farbe zum grossen Teil und das Jod geht mit brauner Farbe in die wässerige Lösung über.

Sauerstoffverbindungen des Jods. Beim Auflösen von Jod in Natronlösung bildet sich zunächst Natriumhypojodit nach demselben

Schema wie bei den anderen Halogenen. Die Verbindung ist indessen äusserst unbeständig und wandelt sich in wenigen Minuten weiter um, indem sich Natriumjodat neben Jodnatrium bildet. Es lässt sich daher die unterjodige Säure auch nicht einmal im Zustande einer verdünnten Lösung herstellen, sondern sie ist nur in Gestalt ihrer Salze beobachtet worden.

Dass bei der Einwirkung des Jods auf Natron zuerst etwas anderes entsteht, als das Gemisch von Jodid und Jodat, das man aus der Lösung durch Krystallisation gewinnt, ergiebt sich daraus, dass die Lösung anfangs andere Eigenschaften hat, als später. Insbesondere giebt die frische Lösung alsbald auch mit den schwächsten Säuren eine Ausscheidung von Jod, während sie später gegen deren Wirkung viel widerstandsfähiger wird und die Jodabscheidung viel langsamer erfolgen lässt.

Man wird also die erste Stufe der Einwirkung zu formulieren haben:



$$2NaOH + J_2 = NaOJ + NaJ + H_2O$$

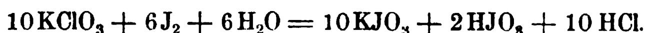
und die zweite



$$3NaOJ = 2NaJ + NaJO_3.$$

Die dem zweiten Salz $NaJO_3$ zu Grunde liegende Jodsäure ist eine sehr beständige Substanz, die man auf verschiedene Weise erhalten kann. So verwandelt sich Jod unter der Einwirkung von feuchtem Ozon unmittelbar in Jodsäure, HJO_3. Ebenso geben andere starke Oxydationsmittel aus Jod Jodsäure; am meisten wird dazu Salpetersäure angewendet. Die hierbei stattfindende Reaktion kann erst später genauer verstanden werden.

Noch leichter entstehen jodsaure Salze oder Jodate. Wenn man eine Lösung von Kaliumchlorat etwas ansäuert und mit Jod erwärmt, so bildet sich Kaliumjodat, Jodsäure und Salzsäure:



$$10KClO_3 + 6J_2 + 6H_2O = 10KJO_3 + 2HJO_3 + 10HCl.$$

Aus der Flüssigkeit kann man Jodsäure erhalten, wenn man sie mit einem Baryumsalz zusammenbringt; es krystallisiert dann schwerlösliches Baryumjodat aus, das man mit Schwefelsäure zersetzen kann. Die so erhaltene wässerige Lösung der Jodsäure lässt sich ohne Zersetzung eindampfen.

Aus der konzentrierten wässerigen Lösung krystallisiert die Jodsäure in glänzenden Krystallen, die nach der Formel HJO_3 zusammengesetzt sind, sich leicht in Wasser lösen und diesem die Reaktionen einer starken Säure mitteilen. In der That ist die Jodsäure nur wenig schwächer als die Halogenwasserstoffsäuren, die stärksten, die man kennt.

Beim vorsichtigen Erhitzen verliert die Jodsäure die Elemente des Wassers und geht in ein weisses schweres Pulver von Jodpentoxyd über:

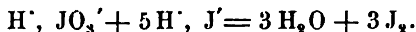


$$2HJO_3 = J_2O_5 + H_2O.$$

Dies Oxyd löst sich in Wasser gleichfalls auf, geht aber dabei sofort in die Säure über, indem es sich wieder mit den Elementen des Wassers verbindet.

Erhitzt man das Oxyd noch stärker, so zerfällt es in Sauerstoff und Joddampf, der sich durch seine violette Farbe kenntlich macht.

Bringt man Jodsäure und Jodwasserstoff zusammen, so wirken die beiden sehr schnell aufeinander unter Bildung von Wasser und Jod:



$$H^{\cdot}, JO_3' + 5\,H^{\cdot}, J' = 3\,H_2O + 3\,J_2.$$

Der Vorgang tritt nicht ein, wenn man Jodkalium und Kaliumjodat zusammenbringt, da das für die Bildung des Wassers erforderliche Wasserstoffion fehlt. Bringt man aber dieses in Gestalt irgend einer Säure dazu, so scheidet sich alsbald Jod ab. Man kann diese Reaktion als ein empfindliches Kennzeichen für die Anwesenheit von Säurewasserstoff, d. h. Wasserstoffion, benutzen. Mit starken Säuren oder grossen Konzentrationen von Wasserstoffion verläuft der Vorgang so schnell, dass man seine Stufen nicht verfolgen kann; bei sehr schwachen Säuren kann man aber erkennen, dass er nicht augenblicklich zu Ende geht, sondern Zeit erfordert.

Überjodsäure. Unterwirft man Natriumjodat der Einwirkung besonders energischer Oxydationsmittel, so nimmt es noch ein Verbindungsgewicht Sauerstoff auf und geht in das Salz der Überjodsäure über. Diese entspricht einigermassen der Überchlorsäure, unterscheidet sich von ihr aber dadurch, dass sie im reinen Zustande ein fester Stoff ist, der nicht nach der Formel HJO_4 zusammengesetzt ist, sondern nach der um die Elemente von zwei Verbindungsgewichten Wasser reicheren Formel H_5JO_6. Beim vorsichtigen Erhitzen bildet auch die Überjodsäure unter Wasserverlust ein Anhydrid J_2O_7; ob dazwischen ein Stoff von der Zusammensetzung HJO_4 erhalten werden kann, ist noch nicht festgestellt.

Die Überjodsäure verhält sich gegen Basen anders, als die bisher besprochenen Säuren. Ausser den Salzen von der Formel MJO_4, die denen der Überchlorsäure entsprechen, bildet sie Salze mit drei und fünf Verbindungsgewichten Metall, deren Formel man erhält, wenn man ein, bez. zwei Wasser zu der Formel HJO_4 addiert und den Wasserstoff der so entstehenden Verbindungen durch Metalle ersetzt denkt. Es bestehen mit anderen Worten ausser der Säure HJO_4 noch die Säuren H_3JO_5 und H_5JO_6. Man nennt solche Säuren, welche mehrere durch Metalle vertretbare Verbindungsgewichte Wasserstoff enthalten, mehrbasische Säuren. Die Verhältnisse derselben sollen indessen erst später an einem einfacheren und genauer bekannten Beispiele erörtert werden.

Jodchloride. Bei dem S. 241 geschilderten Versuche der Zersetzung des Jodwasserstoffs durch Chlor beobachtet man, wenn das Chlor im Überschuss vorhanden ist, dass das Jod nicht in den gewohnten dunkelglänzenden Krystallen sich abscheidet, sondern dass eine rotbraune Flüssigkeit von dem Aussehen des Broms und ausserdem rotgelbe Krystalle entstehen. Beide sind neue Stoffe, die sich durch die Verbindung des Chlors mit Jod bilden.

Die rotbraune Flüssigkeit hat die Zusammensetzung JCl und bildet sich äusserst leicht, wenn man Chlor über Jod leitet. Das Jod zerfliesst unter dem Einflusse des Chlors zu der Flüssigkeit, und geht man von gewogenen Mengen aus, so kann man leicht den Versuch unterbrechen, nachdem die der Formel entsprechende Gewichtsvermehrung eingetreten ist.

Durch Abkühlen kann man den Stoff zum Erstarren bringen. Er wird dann in zwei verschiedenen Formarten erhalten, von denen eine bei 14°, die andere bei 27° schmilzt. Von diesen Formen ist die höher schmelzende beständig; dagegen entsteht die andere leichter bei der freiwilligen Erstarrung, wenn man die Flüssigkeit abkühlt. Bringt man zu der niedrig schmelzenden Form etwas von der höher schmelzenden, so wandelt sie sich in die letztere um; die entgegengesetzte Umwandlung tritt niemals ein. Aus der unter 14° abgekühlten Flüssigkeit, die in der Nähe dieser Temperatur nicht freiwillig erstarrt, scheidet sich die eine oder die andere Form ab, je nachdem man etwas von den Krystallen der gewünschten Art hinzubringt.

Die hier geschilderten Verhältnisse kommen bei einer grossen Anzahl von Stoffen vor. Ausser der flüssigen Form, die immer nur in einer Art vorhanden ist, sind oft mehrere feste Formen möglich, von denen jede ihren besonderen Schmelzpunkt hat. Die Form mit dem niedrigeren Schmelzpunkt ist immer unbeständig der mit dem höheren gegenüber, so dass sie sich in diese umwandeln kann, während die umgekehrte Umwandlung nicht eintritt[1]). Man nennt die Erscheinung Polymorphie, und die verschiedenen Formarten polymorphe Formen des Stoffes.

Ausser dem Jodmonochlorid giebt es noch eine andere Verbindung, das Jodtrichlorid, JCl_3. Man erhält sie leicht, wenn man einen Überschuss von Chlor zum Jod leitet; die erst entstandene braune Flüssigkeit erstarrt dann bald zu rotgelben Krystallen, die sich bei gewöhnlichem Druck nicht schmelzen lassen, da sie vorher in Chlor und Monochloriddampf zerfallen. Verhindert man den Zerfall durch Erhöhung des Druckes, so kann man bei 16 Atm. einen bei 101° gelegenen Schmelzpunkt beobachten.

Durch Wasser werden beide Verbindungen zersetzt, indem sich Chlorwasserstoffsäure, Jodsäure und freies Jod bilden. Doch scheint das Trichlorid auch teilweise unzersetzt im Wasser löslich zu sein und sich zu bilden, wenn man Jodsäure und Chlorwasserstoffsäure in konzentrierter Lösung zusammenbringt.

Ausser diesen Verbindungen giebt es noch solche zwischen Jod und Brom, sowie Jod und Fluor, deren Besprechung hier unterbleiben soll.

[1]) Dies gilt allgemein nur für das Verhalten der Stoffe in der Nähe des Schmelzpunktes. Bei Temperaturen, die weiter unterhalb des Schmelzpunktes liegen, können sich die Verhältnisse umkehren. Es wird hierfür sehr bald ein Beispiel ausführlich behandelt werden.

C. Fluor.

Allgemeines. Zu der Gruppe der halogenen Elemente muss auch noch das Element Fluor gerechnet werden, das sich in seinen Eigenschaften etwas weiter von den drei anderen entfernt, als diese untereinander. Es weist aber zu den übrigen Elementen noch weniger Beziehungen auf, und wird daher den Halogenen noch am naturgemässesten angeschlossen.

Das Fluor hat das Verbindungsgewicht 19, also ein kleineres, als die anderen Halogene. Das hier zu Tage tretende Verhältnis, dass das Element mit dem kleinsten Verbindungsgewicht mit den Verwandten eine geringere Ähnlichkeit zeigt, als die Elemente höheren Verbindungsgewichts untereinander, wiederholt sich mehrfach. Es wird daher bei späterer Gelegenheit hierauf wieder Bezug genommen werden.

Fluor kommt ebensowenig wie die anderen Halogene in der Natur im freien Zustande vor. Es ist in noch höherem Masse als diese mit der Neigung ausgestattet, sich mit anderen Elementen zu verbinden. Diese Eigenschaft ist so ausgeprägt, dass es bis vor einigen Jahren überhaupt nicht im freien Zustande bekannt war.

In der Natur sind Fluorverbindungen ziemlich verbreitet. Es kommt in geringer Menge in vielen Gesteinen vor, und seine Calciumverbindung, der Flussspat, ist ein sehr häufiges Mineral. Seine Gesamtmenge in der uns zugänglichen Erdrinde ist indessen bedeutend geringer, als die des Chlors.

Darstellung. Man gewinnt das Fluor durch die Elektrolyse seiner Wasserstoffsäure, ganz ebenso, wie man das Chlor durch die Elektrolyse der Chlorwasserstoffsäure gewinnt. Nur entsteht die Schwierigkeit, dass man die wässerige Säure hierzu nicht benutzen kann, da das freie Fluor Wasser unter Entwickelung von Sauerstoff und unter Rückbildung von Fluorwasserstoff zersetzt. Wasserfreier Fluorwasserstoff ist aber ebenso ein Nichtleiter, wie die anderen Halogenwasserstoffsäuren im wasserfreien Zustande.

Die Schwierigkeit lässt sich überwinden, wenn man Fluorkalium in der wasserfreien Säure auflöst. Diese wird dadurch ein Leiter; es wird aber nur die Fluorwasserstoffsäure zersetzt, und man erhält an der Kathode (primär und sekundär, vgl. S. 203) Wasserstoff, an der Anode Fluor.

Da Fluor sich mit den meisten Metallen schnell verbindet, so wurde die Elektrolyse zuerst in Gefässen aus Platin ausgeführt, welche nicht erheblich angegriffen werden. Inzwischen hat sich herausgestellt, dass auch Kupfer dem Angriffe des Fluors ziemlich gut widersteht, so dass der kostbare Apparat von Platin nicht unbedingt nötig ist.

Eigenschaften. Fluor ist ein schwach grüngelb gefärbtes Gas, dessen Farbe an die des Chlors erinnert, aber bedeutend schwächer entwickelt ist. Seine Dichte ist nicht sehr genau bekannt, doch ist es unzweifelhaft, dass sie sich dem Werte 38 nähert, so dass dem Fluor eine

ähnliche Formel F_2 zukommt, wie den anderen gasförmigen Elementen. Seine sehr grosse Reaktionsfähigkeit mit fast allen Stoffen ist bereits erwähnt worden. Insbesondere entzünden sich Wasserstoffverbindungen aller Art im Fluorgase, indem sich unter starker Wärmeentwickelung Fluorwasserstoff bildet. Die meisten Metalle reagieren heftig unter der Bildung von Fluoriden.

Der durch die Einwirkung des Fluors auf Wasser entstehende Sauerstoff ist stark ozonhaltig (S. 82). Bei -187^0 geht Fluor in den flüssigen Zustand über.

Fluorwasserstoff. Man erhält den Fluorwasserstoff, HF, aus den natürlich vorkommenden Metallverbindungen des Fluors, den Salzen der Fluorwasserstoffsäure, durch die Einwirkung anderer Säuren nach dem allgemeinen Schema S. 212. Da sie leicht flüchtig ist, so kann sie durch Erwärmen abgeschieden werden. Praktisch kommt als Salz der bereits erwähnte Flussspat, das Calciumsalz, und als Säure Schwefelsäure zur Anwendung.

Da die Fluorwasserstoffsäure, oder wie man sie kürzer nennt, Flusssäure, die Eigenschaft hat, Glas anzugreifen, so muss man für die Darstellung Gefässe aus Blei oder Platin verwenden. Erstere reichen für den technischen Gebrauch aus, letztere müssen bei der wissenschaftlichen Anwendung benutzt werden, wo die Verunreinigung mit Blei nicht eintreten darf. Man stellt ein Gemenge von Flussspat und Schwefelsäure her und erwärmt dies mässig in einer Retorte aus dem genannten Material. Der Fluorwasserstoff destilliert dann über, und da der reine Stoff erst bei 19^0 siedet, so kann man ihn mittels einer gewöhnlichen Kältemischung verflüssigen.

Wasserfreier Fluorwasserstoff wird indessen nicht angewendet, dagegen die wässerige Lösung. Gewöhnlich legt man daher eine angemessene Menge Wasser vor, in welchem sich der Fluorwasserstoff auflösen kann, und erhält so eine Lösung, die 40 bis 50 % davon enthält und an der Luft stark raucht. Beim Destillieren verhält sich der Fluorwasserstoff auch ganz wie die anderen Halogenwasserstoffsäuren, und die konstant siedende Lösung hat einen Gehalt von 35 % und einen Siedepunkt von 120^0.

Die Aufbewahrung der Lösung kann nicht in Glasgefässen geschehen, da diese schnell aufgelöst werden. Wo Platingeräte zu kostspielig sind, wie bei den technischen Anwendungen, bedient man sich der Guttapercha, eines organischen Stoffes aus dem Milchsafte gewisser Tropenpflanzen, welcher gegen Flusssäure sehr widerstandsfähig ist. Ebenso widerstehen Wachs, Harz, Paraffin und ähnliche Stoffe ziemlich gut der Säure, was für ihre Anwendung von Wichtigkeit ist.

Die Benutzung der Flusssäure beruht wesentlich darauf, dass sie Glas und ähnliche Stoffe, die Kieselsäure enthalten (S. 53), angreift und auflöst. Sie dient daher einerseits zum Ätzen von Glas, andererseits zum Auflösen von Kieselsäureverbindungen zum Zwecke der Analyse.

Die chemischen Vorgänge hierbei werden bei Gelegenheit der Kieselsäure besprochen werden.

* Beim Arbeiten mit Flusssäure muss man Vorsicht beobachten, da die Dämpfe sehr schädlich sind und die flüssige Säure auf der Haut sehr schmerzhafte und schlecht heilende Wunden macht. Waschen mit Ammoniak ist ein Gegenmittel. Besonders gefährlich ist die wasserfreie Säure. Auch auf Mikroorganismen übt die Flusssäure starke Wirkung aus.

Aus der Messung der elektrischen Leitfähigkeit wässeriger Lösungen von Fluorwasserstoffsäure ergiebt sich, dass sie viel weniger in ihre Ionen zerfallen ist, als die anderen Halogenwasserstoffsäuren. Eine normale Lösung, die ein Mol im Liter enthält, ist etwas mehr als zu 3 % dissociiert, während die anderen Halogenwasserstoffsäuren es zu 80 % sind. Flusssäure ist also eine bedeutend schwächere Säure, als die genannten.

Auch in ihrem anderen Verhalten unterscheidet sich die Fluorwasserstoffsäure wesentlich von den anderen Halogenwasserstoffsäuren. Sie bildet mit Silberlösungen keinen Niederschlag, Silberfluorid ist vielmehr leicht in Wasser löslich. Dagegen ist Fluorcalcium ein schwerlöslicher Stoff, während die anderen Halogene mit Calcium äusserst leichtlösliche Verbindungen bilden.

Die Stärke der Säuren. Die Anzahl neuer Säuren, welche uns soeben bekannt geworden sind, geben Anlass zu einigen weiteren allgemeinen Betrachtungen, welche sich an die von S. 191 anschliessen. Die Säuren haben eine Reihe gemeinsamer Eigenschaften, die anschaulich in den Farbreaktionen von Lackmus und ähnlichen Farbstoffen zur Geltung kommen, sich aber auch an zahlreichen anderen Reaktionen messend verfolgen lassen. Man führt sachgemäss diese gleichen Wirkungen auf den Gehalt an dem gleichen Stoffe, Wasserstoff, zurück. Nun hatte sich zunächst gezeigt, dass keineswegs alle Wasserstoffverbindungen die Säureeigenschaften zeigen; es ist also nicht aller Wasserstoff von dieser Beschaffenheit. Der Säurewasserstoff ist chemisch dadurch gekennzeichnet, dass er sich durch Metalle ersetzen lässt, wie das S. 191 dargelegt wurde.

Nun sollte man weiter erwarten, dass solche Mengen verschiedener Säuren, welche gleiche Wasserstoffmengen enthalten (man nennt sie deshalb äquivalent), auch gleiche Säurewirkungen ausüben müssten. In bestimmten Beziehungen ist dies der Fall; insbesondere neutralisieren solche Mengen verschiedener Säuren immer gleiche Mengen derselben Base (S. 193) und entwickeln mit Metallen, z. B. Magnesium, gleiche Mengen Wasserstoff. Dagegen giebt es andere Erscheinungen, in denen sich die verschiedenen Säuren verschieden verhalten. Bringt man z. B. in äquivalente Lösungen von Salzsäure, Schwefelsäure, Essigsäure gleich grosse Stücke Zink, so wirkt dieses zwar auf alle Säuren unter Wasserstoffentwickelung ein, und die Wasserstoffmenge, welche schliesslich entwickelt wird, ist bei ihnen auch gleich; die G e s c h w i n d i g k e i t aber, mit wel-

cher die Reaktion in den verschiedenen Fällen sich vollzieht, ist sehr verschieden. Sie ist am grössten bei Salzsäure, geringer bei Schwefelsäure und sehr klein bei Essigsäure.

* Man kann diese Verschiedenheiten anschaulich machen, wenn man die drei Säuren mit dem Zink in kleine Kölbchen bringt, die mit Gasentwickelungsröhren versehen sind und den entwickelten Wasserstoff in drei nebeneinander stehenden Cylindern von gleichem Querschnitt über Wasser auffängt, Fig. 75. Die Unterschiede sind bei der Anwendung normaler, d. h. je 1·01 g Wasserstoff im Liter haltender Lösungen nach 5—10 Minuten sehr deutlich. Um von den zufälligen Verunreinigungen des Zinks, die eine Verschiedenheit der Gasentwickelung verursachen können, unabhängig zu sein, versetzt man jede der Lösungen mit etwas von einer verdünnten Kupfersulfatlösung, wodurch die Entwickelung schnell und gleichförmig gemacht wird, und beginnt das Gas erst etwas später zu sammeln.

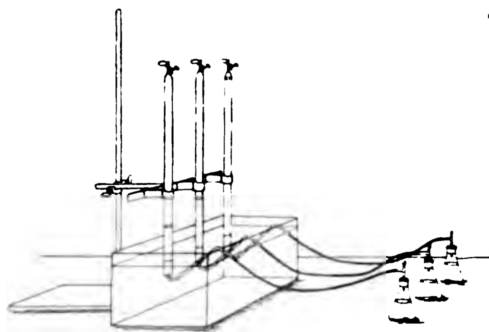


Fig. 75.

Parallel mit diesen Verschiedenheiten gehen noch viele andere, die sich auf die Geschwindigkeit chemischer Vorgänge und die Verhältnisse des Gleichgewichts beziehen. In allen solchen Fällen, von denen später mehrere besprochen werden sollen, ordnen sich die Säuren in die gleiche Reihe, so dass man genötigt wird, auf bestimmte Verschiedenheiten zu schliessen, die den Säuren selbst anhaften und von der Art der Reaktion unabhängig sind.

Verschiedenheit der elektrolytischen Dissociation. Nun wurde schon erwähnt, dass die Säuren in wässeriger Lösung Elektrolyte sind und den elektrischen Strom unter Zersetzung leiten. Vergleicht man die Leitfähigkeit äquivalenter Lösungen der verschiedenen Säuren, so zeigt es sich, dass sie sich in dieser Beziehung in dieselbe Reihe ordnen, wie in Bezug auf ihre zuletzt erwähnten Eigenschaften. Salzsäure leitet am besten, weniger Schwefelsäure und viel weniger Essigsäure. Die Übereinstimmung geht bis in jede Einzelheit und ist auch zahlenmässig vorhanden. Es folgt daraus, dass es sich um eine Bethätigung der

gleichen Ursache handelt, und jede Deutung der beschriebenen Verhältnisse muss auf alle diese Eigenschaften Rücksicht nehmen.

Die Fähigkeit, den elektrischen Strom zu leiten, wurde (S. 205) auf einen besonderen Zustand der beteiligten Stoffe, den Ionenzustand, zurückgeführt. In diesem besteht ein bestimmter Grad von Unabhängigkeit oder Freiheit der Bestandteile voneinander, der sich eben in der Fähigkeit äussert, die entgegengesetzten Elektrizitäten in entgegengesetzten Richtungen zu befördern.

Die gleiche Unabhängigkeit wird durch die Übereinstimmung der chemischen Reaktionen eines Ions, unabhängig von den anderen anwesenden Ionen (S. 196), bewiesen.

Die grossen Unterschiede der elektrischen Leitfähigkeit äquivalenter Säurelösungen und die entsprechenden Unterschiede der chemischen Reaktionsfähigkeit sind nun darauf zurückzuführen, dass der Zustand der Ionenfreiheit nicht der ganzen vorhandenen Menge der

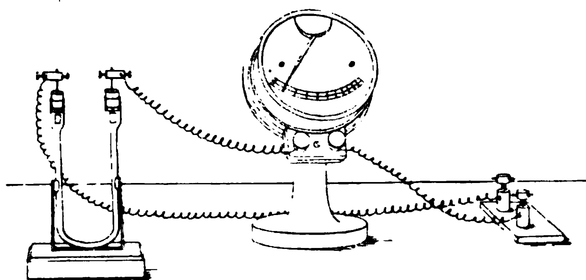


Fig. 76.

Säure zukommt, sondern nur einem Teil. Von diesem freien Teil allein wird die elektrische Leitung ausgeführt, und von ihm hängt die Geschwindigkeit und das Gleichgewicht bei den Reaktionen der Säuren ab. Von dem gesamten Wasserstoff einer Säure ist also ein Teil im Ionenzustande vorhanden, der andere ist mit dem Anion fest verbunden. Nur der im Ionenzustand vorhandene Wasserstoff bestimmt die Geschwindigkeit der Einwirkung der Säuren auf Zink, die verschiedenen chemischen Gleichgewichte und (im Verein mit dem Anion) die elektrische Leitfähigkeit. Deshalb zeigen auch alle diese verschiedenen Wirkungen sich in gleicher Weise von der Natur der Säure abhängig und sind einander proportional.

* Man kann sich die grossen Unterschiede der elektrischen Leitfähigkeit anschaulich machen, wenn man die Lösungen in enge Röhren bringt und einen elektrischen Strom durch sie und ein Galvanometer (ein Milliampèremeter) leitet. Man muss eine höhere Spannung benutzen, damit die an den Elektroden auftretenden sekundären Spannungen, die von den dort stattfindenden Reaktionen herrühren, einen möglichst kleinen

Einfluss ausüben. Am besten ist der Anschluss an die Hauptleitung, die 60 oder 110 Volt zu haben pflegt, doch genügen auch 5 bis 10 hintereinandergeschaltete Akkumulatoren, entsprechend 10 bis 20 Volt. Unter solchen Umständen (Fig. 76) ist der Ausschlag des Messinstruments proportional der elektrolytischen Leitfähigkeit. Bei normalen Lösungen der drei genannten Säuren findet man ungefähr das Verhältnis 1 : 0·5 : 0·012.

* Die geeigneten Abmessungen der Röhren ergeben sich aus der Regel, dass bei 10 cm Länge der Durchmesser $\frac{1}{\sqrt{n}}$ cm betragen muss, wo n die vorhandene Spannung in Volt ist, damit normale Salzsäure einen Strom von rund 100 Milliampère durchlässt. Macht man die Röhre länger, so ist der Querschnitt in gleichem Verhältnis zu vergrössern.

Der Vorgang, durch welchen sich die Säuren, die im reinen Zustande nicht Elektrolyte sind, bei der Auflösung in Ionen spalten, wird elektrolytische Dissociation (S. 204) genannt. Verschiedene Säuren erleiden also in verschiedenem Masse diese Dissociation, und je weiter sie vorschreitet, um so entwickelter sind die Säureeigenschaften, um so „stärker" ist die Säure. Diese Stärke kann aber nicht unbegrenzt wachsen, denn ist die Dissociation vollständig geworden, so ist das Maximum erreicht.

Die Messungen haben in der That ergeben, dass es ein Maximum für die Stärke der Säuren giebt, welches nicht überschritten wird. Die Salzsäure ist bereits bei mässigen Verdünnungen diesem Maximum ziemlich nahe, und ist daher als eine der stärksten Säuren zu bezeichnen. Ihr schliessen sich die anderen Halogenwasserstoffsäuren an, mit Ausnahme der Fluorwasserstoffsäure, welche bedeutend weniger dissociiert ist.

Die Dissociation der Chlor-, Brom- und Jodwasserstoffsäure, wie die aller anderen Säuren nimmt mit der Verdünnung zu. Drückt man diese durch die Anzahl der Liter aus, in denen 1·01 g Wasserstoff enthalten ist, so giebt die nachstehende Tabelle einen Überblick über die bei gewöhnlicher Temperatur (20°) dissociierten Bruchteile.

Verdünnung	HCl	HBr	HJ	HFl	Schwefelsäure	Essigsäure
10	0·95	0·95	0·95	0·10	0·57	0·013
100	0·98	0·98	0·98	0·26	0·74	0·050
1000	0·99	0·99	0·99	0·59	0·92	0·125

Während also die drei ersten Säuren sich mit der Verdünnung nur wenig ändern, thun dies die anderen in hohem Grade, indem sie dem Maximalwert Eins zustreben, den die ersten bereits nahezu erreicht haben. Je verdünnter die Säuren sind, um so näher kommen sie sich also in ihrer Stärke.

Diese Beziehungen sind gesetzmässig geregelt, doch soll hierauf erst bei späterer Gelegenheit eingegangen werden.

Wenn also von der Stärke einer Säure die Rede ist, so ist darunter ihre Dissociation verstanden, d. h. der Bruchteil der Gesamtmenge,

welcher in Ionenform vorhanden ist. Der Begriff findet naturgemäss nur auf wässerige Lösungen Anwendung; auch ändert sich die Stärke mit der Temperatur und der Verdünnung. Wenn aber hierdurch auch die absoluten Werte des Dissociationsgrades geändert werden, so bleibt doch die Reihenfolge der verschiedenen Säuren erhalten.

* Ein annäherndes Mass für die Stärke einer Säure liefert der Vergleich ihrer Leitfähigkeit mit der Leitfähigkeit einer äquivalenten Salzsäurelösung. Da die letztere bei grösserer Verdünnung von der vollständigen Dissociation nicht wesentlich entfernt ist, so giebt die Leitfähigkeit der Säure, bezogen auf die der Salzsäure gleich Eins, den Bruchteil ihres Wasserstoffs, der sich im Ionenzustande befindet, oder ihren Dissociationsgrad an. Hierbei sind allerdings einige Vernachlässigungen gemacht, doch können diese zu erheblichen Fehlern keinen Anlass geben.

Von den Sauerstoffsäuren der Halogene sind Chlor-, Brom- und Jodäure, sowie Überchlorsäure ungefähr in demselben Masse dissociiert, wie die Salzsäure. Unterchlorige Säure ist dagegen sehr wenig dissociiert; den genauen Betrag kennt man noch nicht.

Aktuelle und potentielle Ionen. Da soeben Wasserstoffion als der Stoff bezeichnet worden ist, welcher die typische Säurereaktion ausübt, und andererseits gezeigt worden ist, dass in Essigsäurelösungen von mittlerer Stärke nur 1 bis 2 % des Wasserstoffs in Ionenform vorhanden sind, so sollte man vermuten, dass beim Titrieren mit Natron schon die Rötung des Lackmus verschwinden müsste, nachdem durch Zusatz von einigen Prozenten des Äquivalents an Alkali dies Wasserstoffion in Wasser übergeführt worden ist. Dies ist nicht der Fall; wir haben im Gegenteil gesehen (S. 193), dass die verschiedensten Säuren genau soviel Alkali verbrauchen, als ihrem Äquivalent entspricht. Für den Neutralisationsvorgang kommt also nicht nur das Wasserstoffion in Frage, sondern aller Säurewasserstoff, sei er als Ion vorhanden oder nicht.

Die Lösung dieses scheinbaren Widerspruchs ergiebt sich, wenn man sich genauere Rechenschaft über den Verlauf des Neutralisationsvorganges giebt. Auf Zusatz von etwas Natron wirken zunächst die Ionen $H^{\cdot}$ und OH' aufeinander und bilden Wasser. Zwischen dem in Ionen übergegangenen Anteil der Säure aber und dem nicht dissociierten besteht ein chemisches Gleichgewicht, das von den Verhältnissen der beteiligten Stoffe abhängig ist. Wird einer der Stoffe entfernt, so muss alsbald der Vorgang eintreten, durch den er wieder ersetzt wird. In dem Masse also, wie Wasserstoffion durch Verbindung mit Hydroxylion verbraucht wird, entsteht neues durch die Dissociation des noch nicht gespaltenen Anteils der Säure. Diese Neubildung kann so lange erfolgen, als noch ungespaltene Säure vorhanden ist; ist diese erschöpft, so wird kein Hydroxyl mehr gebunden, und es muss die Blaufärbung des Lackmus eintreten.

Nun verlaufen erfahrungsmässig alle Vorgänge zwischen Ionen so ausserordentlich schnell, dass es bisher nicht möglich gewesen ist, ihre Geschwindigkeit zu messen. Man sieht beim Versuch daher nur das Schlussergebnis, und man findet beim Titrieren mit Natronlauge nicht die Menge des augenblicklich vorhandenen Wasserstoffions, sondern die alles Wasserstoffions, das sich aus den vorhandenen Stoffen bilden kann; nicht die aktuelle Ionenmenge, sondern die Summe der aktuellen und der potentiellen.

Dasselbe gilt für die Einwirkung der Metalle, z. B. des Zinks auf die Säuren, bei welcher schliesslich die Gesamtmenge des möglichen Wasserstoffions als Wasserstoffgas entwickelt wird. Hier ist aber die Geschwindigkeit messbar, und da ergiebt sich, dass sie um so grösser ist, je grösser die Konzentrationen des thatsächlich vorhandenen Wasserstoffions ist. Gleiches zeigt sich bei allen Vorgängen, die vom Wasserstoffion abhängen und mit messbarer Geschwindigkeit verlaufen.

Die Frage, unter welchen Bedingungen nur die aktuellen, und wann die potentiellen Ionen in Frage kommen, lässt sich dahin beantworten, dass erstere dann massgebend sind, wenn durch den Vorgang die Menge der vorhandenen Ionen entweder gar nicht, oder in einem unverhältnismässig geringen Masse geändert wird. Ist dagegen der Vorgang von der Beschaffenheit, dass durch ihn die Ionen entfernt werden, und dass er sich so lange fortsetzt, als noch Ionen der betreffenden Arten vorhanden sind, so wird er durch die Gesamtmenge aller möglichen Ionen bedingt. An der Hand dieser Regel wird man jeden einzelnen Fall beurteilen können.

So ist die Fällung des Chlorions durch Silberlösung offenbar ein Vorgang, der das potentielle Ion angiebt. Er hört bei genügender Silbermenge erst auf, nachdem nicht nur das vorhandene, sondern alles mögliche Chlorion erschöpft ist. Denn durch die Fällung des Chlorsilbers im festen Zustande wird das Chlorion der Lösung entzogen, und der Vorgang kann sich fortsetzen, so lange noch Chlorion aus dem vorhandenen nichtdissociierten Chlorid entstehen kann.

Die Messung der elektrischen Leitfähigkeit giebt dagegen nur die Menge der wirklich vorhandenen oder aktuellen Ionen an, denn durch eine solche Messung werden keine, bez. verschwindend wenige Ionen verbraucht.

Es ist hieraus klar, dass zur Messung des Dissociationszustandes oder allgemein der Konzentration irgend welcher Ionen unmittelbar nur die Vorgänge brauchbar sind, bei denen die Menge der Ionen nicht oder nur wenig geändert wird.

Die Dissociation der Salze. Während bei den Säuren, und wie sich zeigen wird auch einigermassen bei den Basen, bezüglich des Dissociationsgrades eine grosse Mannigfaltigkeit besteht, indem thatsächlich alle denkbaren Werte auch vorkommen, verhalten sich die neutralen Salze sehr viel eintöniger. Sie sind fast alle ziemlich weitgehend disso-

ciiert, und nur ganz ausnahmsweise giebt es Salze, welche in dieser Beziehung Abweichungen aufweisen.

Es wird daher ausser in diesen besonderen Fällen nicht nötig sein, bei den chemischen Vorgängen zwischen Salzlösungen auf den Dissociationszustand besonders hinzuweisen. Die wirklichen Verhältnisse werden sehr annähernd durch die Annahme dargestellt, dass alles vorhandene Salz in seine Ionen zerfallen ist, und dass die Vorgänge ausschliesslich zwischen den Ionen erfolgen.

Ein wichtiger Schluss hieraus ist der, dass, wenn verschiedene Salzlösungen miteinander gemischt werden, die entstehende Flüssigkeit immer dieselbe Beschaffenheit hat, wenn sie dieselben Ionen in gleicher Menge enthält, welches auch die Anordnung dieser Ionen in den Salzen gewesen sein mag, die zur Herstellung der Lösung gedient haben. Ein Gemisch von äquivalenten Mengen Natriumchlorid und Kaliumjodid ist in keiner Beziehung von einem Gemisch zu unterscheiden, welches aus den entsprechenden Mengen Kaliumchlorid und Natriumjodid hergestellt worden ist.

Da ferner durch die Mischung der beiden Lösungen sich der Zustand der vorhandenen Stoffe nicht ändert, denn sie waren vorher als Ionen vorhanden, und sind es auch nachher, so erfolgt hierbei keiner der Vorgänge, welche für das Stattfinden chemischer Änderungen charakteristisch sind. Es findet weder eine Änderung der Temperatur, noch eine des Volums oder der Farbe u. s. w. statt, und die Eigenschaften der gemischten Lösung sind einfach die (richtig gebildete) Summe der Eigenschaften der Mischungsbestandteile.

Wenn von diesen Regeln eine Abweichung stattfindet, so ist dies ein Beweis, dass die gemachte Voraussetzung nicht mehr zutrifft, dass also aus den vorhandenen Ionen sich ein Salz (oder mehrere) bilden kann, welches in viel geringerem Grade in Ionen zerfallen ist.

Ebenso treten neue Verhältnisse ein, wenn sich ein Salz bilden kann, das unter den vorhandenen Verhältnissen sich in fester Gestalt ausscheidet. Da die festen Salze nicht dissociiert sind, so müssen die den chemischen Vorgang begleitenden Erscheinungen alsbald eintreten, d. h. es erfolgt eine Entwickelung oder Aufnahme von Wärme, und auch alle anderen Eigenschaften erleiden eine sprungweise Änderung.

* Man kann diese Verhältnisse anschaulich machen, wenn man Lösungen von Chlornatrium und Jodkalium auf gleiche Temperatur bringt und sie vermischt. Auch ein sehr empfindliches Thermometer zeigt keine Änderung der Temperatur an. Sowie man dagegen eines der Salze so wählt, dass ein Niederschlag entstehen kann (z. B. Jodkalium und Bleinitrat oder Natriumsulfat und Baryumchlorid), erfolgt beim Vermischen eine deutliche Erwärmung.

* **Hydrolyse.** Bei den Salzen schwacher Säuren tritt eine besondere Erscheinung auf, deren Verständnis auf dem Boden der Lehre von den starken und schwachen Säuren gefunden wird. Prüft man z. B. die Lösung von Natriumhypochlorit (S. 211) mit Lackmuspapier

auf ihre Reaktion, so zeigt sich das Salz nicht neutral, wie etwa Chlornatrium oder ein ähnliches Salz, sondern die Lösung ist deutlich basisch. Dies ist eine Eigentümlichkeit, welche sich bei vielen anderen Salzen wiederfindet, deren Säuren schwach sind, und welche folgenden Grund hat.

Eine schwache Säure ist eine solche, deren Dissociation in das Wasserstoffion und das entsprechende Anion nur gering ist. Wo also die beiden Arten Ion zusammentreffen, werden sie sich grösstenteils verbinden, bis die eine von ihnen nahezu verschwunden ist.

Hat man nun eine wässerige Auflösung des Natriumsalzes einer sehr schwachen Säure, so ist das Anion der Säure in grosser Menge vorhanden. Alsdann genügt eine sehr kleine Menge Wasserstoffion, um das Gleichgewicht herzustellen, und ist mehr Wasserstoffion vorhanden, so wird sich dieses zum grössten Teil mit dem Anion verbinden, bis sich seine Menge soweit verringert hat, dass das Gleichgewicht bestehen kann.

In der wässerigen Lösung ist nun Wasserstoffion vorhanden, weil das Wasser zwar nur wenig, aber doch in messbarem Betrage in seine Ionen Wasserstoff und Hydroxyl zerfallen ist (S. 199). Diese geringe Konzentration ist im vorliegenden Falle grösser, als dem Gleichgewicht mit dem Ion ClO' entspricht. Es wird daher Wasserstoffion mit diesem zu nichtdissociierter Säure $HClO$ zusammentreten. Dadurch wird aber das Gleichgewicht der Ionen des Wassers gestört, es müssen neue Mengen Wasser in Wasserstoff- und Hydroxylion zerfallen und so weiter, bis sich schliesslich alle Stoffe ins Gleichgewicht gesetzt haben.

Das Ergebnis dieser Vorgänge ist das Verschwinden einer gewissen Menge Wasserstoffion, welche zur Bildung von $HClO$ verbraucht worden sind. Die entsprechende Menge Hydroxylion kann sich nicht mit Natriumion verbinden, weil Natriumhydroxyd ein sehr stark dissociierter Elektrolyt ist; sie ist also im freien Zustande übrig geblieben. Eine Lösung aber, die Hydroxylion enthält, reagiert basisch, wie das in der That die Lösung des Natriumhypochlorits thut.

Gleichzeitig ist eine gewisse Menge der ungespaltenen Verbindung $HClO$ entstanden, von der wir wissen, dass sie flüchtig ist (S. 213). Die Lösung muss also nach unterchloriger Säure riechen. Auch dies ist eine allgemeine Eigentümlichkeit der Hypochlorite.

Die eben durchgeführten Betrachtungen gelten offenbar in allen Fällen, in denen wässerige Lösungen von Salzen aus starken Basen und schwachen Säuren vorliegen. Man nennt die Erscheinung Hydrolyse, da es sich um eine Zersetzung unter Mitwirkung des Wassers handelt, und kann die allgemeine Regel aussprechen, dass Hydrolyse immer eintreten wird, wenn das Salz einer schwachen Säure mit einer starken Base in Wasser aufgelöst wird. Das Verhalten der Lösung lässt sich auch dahin kennzeichnen, dass Säure und Base sich nicht vollständig neutralisiert haben, so dass sowohl die Reaktionen der Base, wie die der freien Säure nebeneinander zu beobachten sind.

Ganz ähnliche Betrachtungen gelten für die Salze schwacher Basen. Auch solche sind hydrolytisch gespalten und reagieren aus entsprechenden Gründen sauer. Es wird später Anlass vorhanden sein, hierauf zurückzukommen.

Von der elektrolytischen Spaltung (S. 204) ist die hydrolytische wesentlich verschieden, denn jene tritt bei allen Salzen, insbesondere auch bei denen starker Säuren und Basen, ein, während Hydrolyse nur möglich ist, wenn Säure oder Base (oder beide) schwach, d. h. im freien Zustande wenig dissociiert sind.

Allgemeine Betrachtungen über die Halogene. Die vier Elemente Fluor, Chlor, Brom und Jod bilden eine natürliche Familie ähnlicher Elemente, deren Eigenschaften, dies Wort im weitesten Sinne genommen, sich meist in dieselbe Reihenfolge ordnen lassen, wie ihre Verbindungsgewichte. Zunächst zeigen die Zahlenwerte dieser fundamentalen Grössen selbst eine bestimmte Beziehung zu einander. Stellt man sie zusammen und bildet die Unterschiede, so ergiebt sich folgendes:

		Unterschied
Fluor	19	
		16·45
Chlor	35·45	
		44·51
Brom	79·96	
		46·89
Jod	126·85	

Während zwischen Chlor, Brom und Jod annähernd gleiche Unterschiede bestehen, ist der zwischen Fluor und Chlor stark abweichend.

Dem entsprechend bilden die Elemente Chlor, Brom und Jod eine sich viel näher stehende Gruppe, während sich das Fluor in seinem ganzen Verhalten verhältnismässig mehr entfernt.

Die physikalischen Eigenschaften der freien Elemente stehen in regelmässiger Reihenfolge mit dem Verbindungsgewicht. Fluor ist ein schwer zu verflüssigendes Gas; Chlor lässt sich bereits leicht verflüssigen; Brom ist unter gewöhnlichen Umständen flüssig und Jod fest. In gleicher Reihe stehen die Dichten der Elemente im flüssigen Zustande und, wie gleich hinzugefügt werden mag, auch die Dichten entsprechender Verbindungen im flüssigen oder festen Zustande.

Alle Halogene bilden mit je einem Verbindungsgewicht Wasserstoff Säuren. Von diesen ist die des Fluors mittelstark, während die der anderen Halogene sehr stark sind. Die Wärmeentwickelung bei der Bildung der verdünnten Säure nimmt regelmässig ab, wenn das Verbindungsgewicht zunimmt; in gleicher Weise vermindert sich der Energieunterschied zwischen dem freien Element und dem entsprechenden Ion; die Tendenz zur Bildung des Ions ist beim Fluor sehr gross, beim Jod bereits recht gering. Es verdrängt also immer das leichtere Halogen das schwerere aus seinen Salzen, d. h. es verwandelt sich in das Ion, und das schwerere Halogen geht in den elementaren Zustand über.

Mit den Metallen bilden die Halogene gleichfalls Verbindungen, die übereinstimmende Zusammensetzung zeigen, so dass, wenn etwa ein Chlorid zwei Verbindungsgewichte Chlor enthält, dieselbe Zahl auch bei dem Bromid, Jodid und Fluorid erscheint. Dies geht schon aus der Zusammensetzung der Säuren hervor, die wegen der gleichen Verbindungsgewichte Wasserstoff auch gleiche Mengen der verschiedenen Basen zu sättigen vermögen.

Dem Sauerstoff gegenüber verhalten sich die Halogene entgegengesetzt. Während Fluor keine bekannte Sauerstoffverbindung zu bilden vermag, sind die des Chlors herstellbar, aber wenig beständig, die des Broms desgleichen, und die des Jods sind am beständigsten. Allerdings ist hier die Regelmässigkeit nicht so vollständig, wie in den anderen Fällen, denn Brom bildet weniger beständige Verbindungen als Chlor, und dieses letztere steht daher in dieser Beziehung zwischen Brom und Jod, statt umgekehrt.

Doch ist bezüglich solcher Unregelmässigkeiten daran zu denken, dass die eben erwähnten Verhältnisse von der Temperatur abhängen, und sich mit deren Veränderung in ungleichem Masse verschieben. Es ist daher ganz wohl möglich, dass bei anderen Temperaturen wieder die gewöhnliche Reihenfolge Platz greift, und dass diese anscheinende Unregelmässigkeit nur die Folge einer weiterreichenden Regelmässigkeit ist, die wir zur Zeit nicht beurteilen können.

Die hier aufgetretene Beziehung, dass sich die Elemente in Gruppen ähnlicher Stoffe ordnen lassen, werden wir vielfach wiederfinden. Dabei wiederholt sich auch immer das Gesetz, dass sich die Eigenschaften dieser Elemente und die ihrer entsprechenden Verbindungen in gleicher Weise ordnen lassen, so dass die Zahlenwerte der Verbindungsgewichte sich als die Grundlage der Systematik der Eigenschaften sowohl der Elemente wie der Verbindungen ergeben.

Versucht man freilich, an Stelle der blossen Reihenfolge zahlenmässige Beziehungen zu setzen, so stellen sich sehr grosse Schwierigkeiten ein. Diese liegen meist darin, dass die Eigenschaften sich unter verschiedenen Umständen (z. B. bei verschiedener Temperatur) in verschiedenem Masse ändern, so dass die unter bestimmten Umständen vorhandenen Verhältnisse sich verschieben, wenn man auf andere Bedingungen übergeht. Einfache Zahlenbeziehungen können nur in solchen Fällen auftreten, wo entweder die Grössen durch keinen Umstand veränderlich sind (wie z. B. beim Gesetz der Verbindungsgewichte), oder wo der Einfluss der Umstände in allen vergleichbaren Fällen derselbe ist (wie beim Gesetz der Gasvolume). In allen anderen Fällen sind strenge und einfache Zahlenbeziehungen gar nicht zu erwarten, und wenn sie einmal beobachtet werden, so liegt im allgemeinen nur ein Zufall vor.

Thermochemie der Halogene. Nach dem beim Chlor gegebenen Beispiele (S. 207) lassen sich die thermochemischen Verhältnisse

der anderen Halogene untersuchen. In der nachstehenden Tabelle sind die Ergebnisse der Messungen und Rechnungen übersichtlich vereinigt.

Bildungswärme	Fluor	Chlor	Brom	Jod
Wasserstoffsäure, gasförmig	161 J	92 J	35 J	— 26 J
" in Wasser gelöst	205	164	118	+ 55
Sauerstoffsäure HAO, gelöst	—	125	109	—
" HAO_3, "	—	100	51	234
" HAO_4, "	—	161	—	199

Hierbei sind die Elemente in dem Zustande angenommen worden, in welchem sie sich bei Zimmertemperatur befinden, nämlich Chlor gasförmig, Brom flüssig und Jod fest. Rechnet man die Zahlen auf den gasförmigen Zustand um, so werden die vorhandenen Unterschiede nicht erheblich verändert.

Neutralisationswärme mit Natron	Fluor	Chlor	Brom	Jod
Wasserstoffsäure	68	57	57	57
Sauerstoffsäure HAO	—	42	42	—
" HAO_3	—	58	58	58
" HAO_4	—	59	—	—

(Alle Stoffe sind in viel Wasser gelöst.)

Bei der Betrachtung der vorstehenden Zahlen sieht man, dass sich die entsprechenden Verbindungen der Halogene in den drei Gruppen ziemlich verschieden verhalten. Während die Bildungswärme der Wasserstoffsäuren sowohl im gasförmigen Zustande, wie in Wasser gelöst vom Fluor bis zum Jod stark abnimmt, ist die Bildungswärme der Sauerstoffverbindungen des Jods immer grösser, als die der entsprechenden Chlorverbindungen. Brom steht aber nicht in der Mitte, sondern seine Zahlen sind kleiner, als die des Chlors und Jods.

Die Neutralisationswärmen der Halogenwasserstoffsäuren zeigen wieder ein anderes Bild. Während sie bei Chlor, Brom und Jod gleich sind, hat Fluorwasserstoffsäure einen bedeutend grösseren Wert. Die Gleichheit der erstgenannten Zahlen rührt daher, dass diese Säuren in den angewendeten verdünnten wässerigen Lösungen weitgehend in Ionen zerfallen sind; daher ist ihre Neutralisationswärme, wie S. 208 gezeigt worden ist, gleich der Bildungswärme des Wassers aus seinen Ionen Wasserstoff und Hydroxyl. Die grössere Neutralisationswärme der Fluorwasserstoffsäure hängt mit der geringen Dissociation in wässeriger Lösung (S. 208) zusammen. Und zwar lässt sich schliessen, dass der Zerfall des Fluorwasserstoffs in Ionen unter Wärmeentwickelung erfolgen muss. Denn man kann die Neutralisation dieser Säure mit Natron so auffassen, als wenn erst die Säure in Ionen zerfiele, und dann das Wasserstoffion sich mit dem Hydroxylion des Natrons zu Wasser vereinigt, während das Fluorion nebst dem Natriumion in der Lösung

nebeneinander bestehen bleiben, entsprechend dem Umstande, dass Fluornatrium als ein Neutralsalz in wässeriger Lösung weitgehend in Ionen zerfallen ist (S. 253). Die gesamte Wärmeentwickelung besteht also aus der Wärme beim Zerfall des Fluorwasserstoffs und der Bildungswärme des Wassers aus Wasserstoff- und Hydroxylion. Die letztere Reaktion entwickelt 57 J; der Überschuss von 68 — 57 = 11 J ist also die beim Zerfall des Fluorwasserstoffs in Ionen freiwerdende Wärmemenge[1].

Vergleicht man die Bildungswärmen der Halogenwasserstoffsäuren mit den bekannten chemischen Reaktionen zwischen ihnen und den freien Halogenen, so ergiebt sich, dass diejenigen Reaktionen zwischen ihnen eintreten, welche mit einer Wärmeentwickelung verbunden sind. So verdrängt Chlor das Brom und Jod aus seinen Wasserstoffverbindungen, und dabei werden in wässeriger Lösung 164 — 118 = 46 J und 164 — 55 = 109 J frei. Sehr nahe die gleichen Wärmeentwickelungen ergeben sich für die gelösten Salze der Halogene, da die Neutralisationswärmen der drei Säuren mit den meisten Basen gleich sind, und sich ihr Einfluss somit heraushebt.

* Ähnliche Verhältnisse lassen sich vielfach beobachten und haben zu der Meinung geführt, dass man aus dem Zeichen der „Wärmetönung“ (worunter sowohl eine Entwickelung wie auch eine Aufnahme von Wärme verstanden werden soll) den Sinn der entsprechenden chemischen Reaktion im voraus berechnen kann. Ein solcher Satz würde die Voraussetzung enthalten, dass nur solche chemische Vorgänge stattfinden können, welche Wärme entwickeln.

* Obwohl nun in der That die meisten bekannten chemischen Vorgänge unter Wärmeentwickelung verlaufen, ist doch eine nicht geringe Zahl bekannt, bei denen umgekehrt Wärme aufgenommen wird, so dass sich die reagierenden Stoffe freiwillig abkühlen. Die Versuche, die Wärmebindung bei solchen Vorgängen auf sekundäre Reaktionen oder physikalische Zustandsänderungen zurückzuführen, sind missglückt, denn der Unterschied zwischen primären und sekundären Reaktionen ist ebenso willkürlich, wie der zwischen physikalischen und chemischen Zustandsänderungen. Es ist vielmehr der Schluss unvermeidlich gewesen, dass ein solcher Satz nicht ausgesprochen werden kann, da er den Thatsachen widerstreitet.

* Erinnern wir uns der S. 215 gemachten Darlegungen, so sehen wir, dass für eine chemische Reaktion der Unterschied der freien Energien massgebend ist. Durch die Unterschiede der Bildungswärmen werden aber nicht die Änderungen der freien, sondern die der ge-

[1]) Diese Zahl giebt nicht den ganzen Betrag für ein Mol, sondern, da sowohl die Fluorwasserstoffsäure etwas dissociiert ist, wie auch das Fluornatrium noch einen kleinen Teil nichtdissociierten Salzes enthält, nur einen Teil des Wertes. Dieser Umstand verändert etwas den Zahlenwert des Ergebnisses, nicht aber seinen allgemeinen Charakter.

samten Energie gemessen. Daher kann man aus den einen Zahlen nicht unmittelbar auf die anderen schliessen.

*Im allgemeinen sind indessen die Unterschiede zwischen der freien und der gesamten Energie nicht sehr gross, so weit man sie hat messen können. Man darf daher mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit schliessen, dass in solchen Fällen, wo grosse Unterschiede der gesamten Energie vorliegen, die entsprechenden Unterschiede der freien Energie wenn auch nicht den gleichen Wert, so doch das gleiche Zeichen haben werden, und unter diesem Vorbehalt wird man allerdings aus dem Zeichen der Reaktionswärme auf den Sinn der Reaktion schliessen können. In allen Fällen aber, wo die Reaktionswärme gering ist, wird der Schluss bedenklich.

*Einen Fall, in welchem eine Reaktion freiwillig unter Wärmeverbrauch stattfindet, können wir auf Grund der Tabelle von S. 258 alsbald erörtern. Wenn man zu einer Lösung von Fluornatrium eine Lösung von Salzsäure fügt, so findet ein Wärmeverbrauch von 10 J statt. Diese rührt daher, dass hierbei die Ionen der Fluorwasserstoffsäure, Fluorion und Wasserstoffion zusammenkommen. Nun ist die Fluorwasserstoffsäure in Lösung wenig zerfallen; ihre Ionen müssen sich also vereinigen, wenn sie irgendwo zusammentreffen. Mit dieser Vereinigung ist aber eine Wärmeaufnahme verknüpft, denn der Zerfall der Fluorwasserstoffsäure in ihre Ionen entwickelt, wie wir eben gesehen haben, Wärme. Da die übrigen Ionen, nämlich Chlorion und Natriumion, bei dem Versuche unverändert bleiben, so sind keine anderen Ursachen einer Wärmetönung vorhanden, und die Reaktion erfolgt, wie auch die Beobachtung lehrt, unter Abkühlung.

*Da bei diesem Vorgange vorwiegend nichtdissociierte Fluorwasserstoffsäure entsteht, so hat man ihn früher so aufgefasst, als würde die „schwächere Flusssäure von der stärkeren Salzsäure aus ihrer Verbindung mit dem Natrium verdrängt“. Wie die vorstehende Betrachtung zeigt, liegt die treibende Ursache nicht sowohl in der Salzsäure, wie in der Flusssäure, deren geringe Dissociation den Vorgang bedingt. Allerdings kann er nur in Gegenwart einer „starken“ Säure stattfinden, denn eine solche ist eine Säure, die zu einem grossen Teile in ihre Ionen zerfallen ist, nur eine solche kann also die erforderliche Menge Wasserstoffion liefern.

Zwölftes Kapitel.

Schwefel und seine Verbindungen.

A. Schwefel.

Allgemeines. Der feste, gelbe, leicht schmelzbare und brennbare Stoff, der unter dem Namen Schwefel wohlbekannt ist, ist ein Element in nahezu reinem Zustande. Er findet sich in der Natur in Gestalt länglicher, oktaëdrischer Krystalle von honiggelber Farbe ziemlich verbreitet. Insbesondere ist das Auftreten von Schwefel verknüpft mit

vulkanischen Erscheinungen. Für Europa lieferte Sicilien lange Zeit hindurch den ganzen Bedarf an Schwefel; gegenwärtig werden ausserdem grosse Mengen freien Schwefels aus Schwefelverbindungen gewonnen, die in der Natur überaus reichlich vorkommen.

Formen des Schwefels. Der Schwefel des Handels erscheint in schwach kegelförmigen Stangen, welche ihre Gestalt daher haben, dass man den flüssigen Schwefel in hölzerne Hohlformen giesst und darin erstarren lässt. Zerbricht man eine Schwefelstange, so findet man im Innern häufig Höhlungen, die mit Krystallen besetzt sind. Diese haben eine andere Gestalt, als der natürlich vorkommende Schwefel, denn sie zeigen schiefe, prismatische Formen, welche mit den Oktaëdern des natürlichen Schwefels keine Ähnlichkeit haben. Bei genauerer Untersuchung erweisen sie sich indes als Pseudomorphosen, d. h. als Gebilde, die nur der äusseren Gestalt, nicht aber ihrer inneren Beschaffenheit nach diese Krystallform haben.

Der Schwefel ist nämlich fähig, in mehreren verschiedenen festen Formen zu erscheinen. Lässt man ihn bei Temperaturen krystallisieren, die bei oder über 100° liegen, so bildet er die erwähnten schiefen Prismen. Krystallisiert er dagegen bei niederen Temperaturen, so erscheint er in denselben oktaëdrischen Gestalten, wie der natürlich vorkommende Schwefel.

Krystallisation aus dem Schmelzfluss. Man kann dieses leicht beobachten, wenn man eine grössere Menge Schwefel, etwa 1 kg, bei gelinder Hitze schmilzt; das Schmelzen tritt bei 120° ein. Lässt man die Flüssigkeit nun abkühlen, so fällt die Temperatur am schnellsten an den Gefässwänden und an der Oberfläche. Von diesen Stellen aus bilden sich Krystalle, die in den mittleren, flüssigen Anteil hineinwachsen. Durchbricht man nach kurzer Zeit die Decke von festem Schwefel und giesst den flüssigen Anteil aus, so werden die entstandenen Krystalle blossgelegt, und man findet eine grosse Anzahl von ihnen beim Zerbrechen der Schwefelmasse.

Kurze Zeit nach der Herstellung sind diese Krystalle von bernsteingelber Farbe und lassen sich einigermassen biegen, ohne zu zerbröckeln. Am anderen Tage hat sich das Aussehen der Krystalle wesentlich geändert; sie haben die citronengelbe Farbe des gewöhnlichen Stangenschwefels angenommen und sind spröde geworden.

Krystallisation aus der Lösung. Löst man andererseits Schwefel in einem passenden Lösungsmittel, am besten Schwefelkohlenstoff (S. 237), auf und lässt die Flüssigkeit verdampfen, so scheidet sich gleichfalls krystallinischer Schwefel aus. Doch hat dieser die oktaëdrischen Gestalten des natürlichen Schwefels und verändert sich nicht beim Aufbewahren in Zimmertemperatur.

Erhitzt man aber den oktaëdrischen Schwefel (natürlichen oder künstlichen) auf Temperaturen über 100°, ohne ihn zu schmelzen, so wird er auch trübe und spröde.

Die Gebiete der Beständigkeit. Diese Erscheinungen rühren daher, dass jeder der beiden Formen des Schwefels ein Temperaturgebiet zukommt, in welchem sie beständig ist, während die andere dort unbeständig ist und sich in jene verwandelt. Das Gebiet des oktaëdrischen Schwefels liegt bei niederen Temperaturen bis zu 98⁰ aufwärts, das des prismatischen Schwefels zwischen 98⁰ und 120⁰, seinem Schmelzpunkte. Prismatischer Schwefel ist unter 98⁰ unbeständig und verwandelt sich in oktaëdrischen; oktaëdrischer Schwefel ist über 98⁰ unbeständig und verwandelt sich in prismatischen.

Diese Verhältnisse zeigen die grösste Ähnlichkeit mit der gegenseitigen Umwandlung von Eis und Wasser oder allgemein dem Schmelzen und Erstarren. Hier wie dort giebt es eine Temperatur, oberhalb deren nur die eine Form, unterhalb deren nur die andere beständig ist. Beim Überschreiten dieser Grenze geht daher die eine Form in die andere über, und nur bei dieser einen Temperatur können beide Formen gleichzeitig bestehen.

Einfluss des Druckes auf den Umwandlungspunkt. Überlegen wir, dass wir es hier mit einem einzigen Stoffe zu thun haben, so werden wir dem Phasengesetz (S. 176) gemäss zu erwarten haben, dass es nur eine Temperatur und einen bestimmten Druck giebt, bei welchen drei Phasen nebeneinander bestehen können. Diese Phasen sind bei 98⁰ oktaëdrischer Schwefel, prismatischer Schwefel und Schwefeldampf. Lässt man den Dampf fort, durch dessen Gegenwart ein bestimmter, sehr geringer Druck festgelegt wird, so ist die Temperatur des Gleichgewichts der beiden Schwefelformen mit dem Drucke veränderlich. Und zwar wird die Umwandlungstemperatur durch Druck erhöht, weil der prismatische Schwefel einen grösseren Raum einnimmt, als der oktaëdrische. Indessen ist ähnlich wie bei Eis und Wasser (S. 135) ein sehr grosser Druck erforderlich, um eine geringe Verschiebung der Gleichgewichtstemperatur hervorzubringen. Die beiden Formen des Schwefels verhalten sich im übrigen wie zwei selbständige Stoffe. Nicht nur ihre Krystallgestalten sind verschieden, sondern auch ihre Dichte, ihre Lichtbrechung, ihr Schmelzpunkt und alle anderen Eigenschaften. Die Dichte des prismatischen Schwefels ist 1·96, die des oktaëdrischen 2·07.

Die undurchsichtig gewordenen prismatischen Krystalle des geschmolzen gewesenen Schwefels zeigen die Dichte 2·07 der oktaëdrischen Form; dies ist der einfachste Beweis dafür, dass sie sich wirklich in oktaëdrischen Schwefel verwandelt haben. Das Umgekehrte gilt für den durch Erwärmen verwandelten oktaëdrischen Schwefel.

Überschreitungen. Ähnlich wie man Wasser unter 0⁰ erkalten kann, ohne dass es zu Eis erstarrt, kann man auch die Umwandlungstemperatur der beiden Schwefelformen beiderseits überschreiten. Erhitzt man oktaëdrischen Schwefel schnell, so schmilzt er schon bei 115⁰, seinem wahren Schmelzpunkte. Erwärmt man ihn dagegen langsam, so

dass er Zeit zur Umwandlung hat, so beobachtet man Schmelzung bei 120°, dem Schmelzpunkte des prismatischen Schwefels.

Enantiotropie und Monotropie. Vergleicht man das hier geschilderte Verhalten der beiden Formen des Schwefels mit dem der beiden Jodchloride (S. 245), so ergiebt sich ein wesentlicher Unterschied. Während bei den Jodchloriden nur die eine Form beständig war und die andere unbeständig, sind beim Schwefel beide Formen beständig, jede in ihrem Temperaturgebiet, und beide im anderen Temperaturgebiet unbeständig.

Der Unterschied liegt darin, dass beim Schwefel der Schmelzpunkt der leichter schmelzbaren Form oberhalb der Umwandlungstemperatur, wo beide Formen ihre Beständigkeit wechseln, liegt, während die unbeständigere Form des Jodchlorids bereits schmilzt, bervor die Umwandlungstemperatur erreicht ist.

Man nennt Stoffe von der Art des Jodmonochlorids, die sich nur in einem Sinne umwandeln können, monotrop, und solche, die sich wie der Schwefel in beiderlei Sinne umwandeln können, enantiotrop.

Andere Formen des Schwefels. Wenn man kleine Mengen stark erhitzten Schwefels schnell erstarren lässt, so kann man andere krystallinische Formen des Schwefels erhalten, die von den beiden beschriebenen sich durch ihre Gestalt und andere Eigenschaften unterscheiden. Sie sind indessen alle dem oktaëdrischen, bez. dem prismatischen Schwefel gegenüber unbeständig und wandeln sich je nach der Temperatur in die eine oder die andere dieser Formen um. In Bezug auf diese Formen ist der Schwefel also monotrop.

Eine genauere Beschreibung dieser Formen braucht hier nicht gegeben zu werden, da sie nur selten vorkommen und eine ganz vorübergehende Existenz haben.

Ferner ist der Schwefel noch in Gestalt von Schwefelblumen und Schwefelmilch seit langer Zeit bekannt. Diese beiden Arten des Schwefels sind nicht besondere Formen im wissenschaftlichen Sinne, sondern sie stellen nur eigentümliche Zerteilungsformen des Schwefels dar und bestehen grösstenteils aus oktaëdrischem Schwefel, wenigstens nach längerem Aufbewahren.

Schwefelblumen entstehen bei der Destillation, der man den Schwefel zum Zwecke der Reinigung unterwirft (S. 268). Indem die Dämpfe sich in der Kühlkammer niederschlagen, erstarren sie, so lange diese noch kalt ist, zu kleinen Kryställchen, und man gewinnt ein gelbes Pulver von Schwefel, welches seit den Zeiten der Alchemisten als Schwefelblumen bezeichnet wird. Das Pulver enthält übrigens fast immer geringe Mengen von amorphem Schwefel.

Mit dem Namen Schwefelmilch bezeichnet man sehr fein zerteilten Schwefel, den man durch bestimmte Reaktionen aus wässerigen Lösungen niederschlägt. Diese Vorgänge werden später beschrieben werden. Sie ergeben den Schwefel als ein so feines Pulver, dass seine

gelbe Farbe fast unsichtbar geworden ist und er fast nur weisses Oberflächenlicht aussendet (S. 14). Wegen dieser feinen Verteilung und entsprechend grossen Oberfläche erleidet diese Form des Schwefels leichter chemische Veränderungen; darauf beruht die Anwendung der Schwefelmilch in der Heilkunde. Chemisch ist Schwefelmilch vom gewöhnlichen Schwefel nicht verschieden.

Flüssiger Schwefel. Wir wenden uns nun zu den Eigenschaften des Schwefels zurück. Wie erwähnt, schmilzt der prismatische Schwefel bei 120°; er verwandelt sich dabei in eine hellgelbe, leicht bewegliche Flüssigkeit, die beim Abkühlen sofort zu prismatischem Schwefel erstarrt. In kleinen Tröpfchen und beim Fernhalten von Keimen festen Schwefels kann man indessen den flüssigen Schwefel stark überkalten. Er zeigt dann Eigenschaften, die denen des überkalteten Wassers ganz ähnlich sind.

Erhitzt man den geschmolzenen Schwefel weiter, so zeigt er sehr merkwürdige Erscheinungen. Während im allgemeinen die Flüssigkeiten mit steigender Temperatur immer geringere innere Reibung annehmen, verhält sich der flüssige Schwefel umgekehrt. Er wird immer zäher, je höher die Temperatur steigt; gleichzeitig färbt er sich dunkler und bei 250° ist er in eine schwarzrote Masse übergegangen, die so zähe ist, dass man das Gefäss umkehren kann, ohne dass sie ausfliesst. Bei weiterem Erhitzen wird dann die Masse wieder flüssiger, ohne indessen ihre dunkle Farbe zu verlieren. Bei 450° ist der Schwefel wieder leicht flüssig und verwandelt sich unter Sieden in einen rotbraunen Dampf.

Der erhitzte Schwefel durchschreitet alle diese Zustände wieder rückwärts, wenn man ihn langsam abkühlt: er wird erst zähe, dann wieder flüssig und hell, und erstarrt endlich zu prismatischen Krystallen.

Amorpher Schwefel. Ganz anders verhält sich der stark erhitzte Schwefel, wenn man ihn schnell abkühlt, etwa durch Eingiessen in kaltes Wasser. Er nimmt dann eine zähe Beschaffenheit an, ähnlich der vom Gummi elasticum oder Harz, und heisst amorpher Schwefel.

Diese Bezeichnung besagt, dass der Schwefel in dieser Form nicht krystallinisch ist, obwohl er einigermassen die Eigenschaften eines festen Körpers zeigt. Andererseits kann man ihn als eine Flüssigkeit von sehr grosser innerer Reibung auffassen. Dies ist dadurch begründet, dass amorphe feste Körper einen stetigen Übergang in die flüssige Formart zeigen, wenn man sie erwärmt: es lässt sich kein bestimmter Schmelzpunkt beobachten, sondern die innere Reibung nimmt stetig ab, und ebenso ändern sich alle anderen Eigenschaften stetig, bis eine Flüssigkeit mit ihren charakteristischen Eigenschaften entstanden ist.

Umwandlungen. Der amorphe, zähe Schwefel bleibt bei gewöhnlicher Temperatur nicht in diesem Zustande. Nach einigen Tagen, zuweilen auch erst nach längerer Zeit verwandelt er sich in eine undurchsichtige, spröde Masse, welche sich nach ihrer Dichte als oktaëdrischer Schwefel ausweist.

Man muss daraus schliessen, dass der amorphe Schwefel bei gewöhnlicher Temperatur eine unbeständigere Form darstellt als der oktaëdrische. In der That ist der Letztere die einzige Form des Schwefels, welche bei Zimmertemperatur beständig ist; alle anderen Formen, deren es ausser den genannten noch mehrere giebt, verwandeln sich im Laufe der Zeit in oktaëdrischen Schwefel. Dieser ist demgemäss auch die einzige Form, welche sich in der Natur vorfindet.

Die Thatsache, dass der schnell abgekühlte Schwefel nicht alsbald in die Form übergeht, welche bei der erlangten Temperatur beständig ist, sondern zuerst eine unbeständigere bildet, ist ein besonderer Fall des allgemeinen Gesetzes, dass bei Zustandsänderungen in der Regel zuerst die unbeständigsten Formen gebildet werden, welche unter den vorhandenen Umständen überhaupt möglich sind (S. 215). Diese zuerst entstandenen Formen wandeln sich dann später in die beständigeren um (wenn dazu die Möglichkeit gegeben ist); die Geschwindigkeit dieser Umwandlung ist sehr verschieden und kann von Bruchteilen einer Sekunde bis zu Jahren und Jahrhunderten dauern. Die beschriebenen Änderungen der Eigenschaften des flüssigen Schwefels mit der Temperatur führen zu dem Schlusse, dass der Schwefel ebenso wie im festen Zustande auch im flüssigen verschiedene allotrope Formen annehmen kann. Doch ist es bisher nicht gelungen, diese Formen rein herzustellen und zu kennzeichnen.

* **Versuche.** Wegen der Mannigfaltigkeit seiner Formen eignet sich der Schwefel besonders zum Studium der gegenseitigen Beziehungen und der Beständigkeitsverhältnisse der verschiedenen Formen desselben Stoffes. In lehrreicher Weise lassen solche Verhältnisse sich beobachten, wenn man ein Stückchen Schwefel in eine etwa 2 cm weite Röhre einschmilzt, die Röhre luftleer pumpt und abschmilzt.

Erhitzt man die Stelle, an der sich der Schwefel befindet, ein wenig, so verdampft dieser und es schlagen sich an den kälteren Stellen Schwefeltröpfchen (nicht Krystalle) nieder, obwohl dort die Temperatur weit unter dem Erstarrungspunkt des Schwefels liegt. Es entsteht also zuerst die unbeständigere flüssige Form.

Lässt man das Rohr in diesem Zustande einige Stunden liegen, und untersucht mittels einer Lupe den Tröpfchenniederschlag, so findet man folgendes. Viele Tröpfchen sind noch flüssig geblieben, was an ihrer Durchsichtigkeit leicht erkennbar ist; andere sind zu Krystallen erstarrt. Wo sich ein Krystall gebildet hat, umgiebt er sich bald mit einem klaren Hofe, indem die umgebenden Tröpfchen verschwinden. Dies rührt daher, dass der Dampfdruck des krystallisierten Schwefels kleiner ist, als der des flüssigen bei gleicher Temperatur. Denn die krystallinische Form ist die beständigere von beiden, und muss gemäss den S. 138 angestellten Betrachtungen auch den kleineren Dampfdruck haben. Dadurch destilliert Schwefel aus den Tröpfchen nach dem Krystall über, und erstere verschwinden aus der Umgebung.

Man findet in der Röhre gelegentlich auch noch andere Gebiete, in denen sich keine Krystalle gebildet haben, und wo dennoch die Hofbildung gleichfalls eintritt. Untersucht man eine solche Stelle näher, so findet man, dass der Mittelpunkt des Hofes von einem Tropfen eingenommen wird, welcher grösser ist, als die Tropfen seiner Umgebung. Nach der eben angewandten Schlussweise muss man folgern, dass grössere Schwefeltropfen einen kleineren Dampfdruck haben, als kleine. Auch dies ist richtig, und folgt aus ganz ähnlichen Betrachtungen.

Bringt man nämlich zwei Tropfen in Berührung, so vereinigen sie sich mit einer gewissen Kraft, indem sie einen einzigen Tropfen bilden. Diese Vereinigung erfolgt infolge der Oberflächenspannung der Flüssigkeiten, vermöge deren eine Flüssigkeit sich so zu gestalten strebt, dass sie eine möglichst kleine freie Oberfläche bildet. Bei grossen Flüssigkeitsmassen ist diese Spannung verhältnismässig gering den Einflüssen der Schwere gegenüber; bei kleinen ist sie dagegen ausschlaggebend und bedingt die Kugelgestalt der Tropfen.

Nun ist die Oberfläche einer Kugel, die sich durch Zusammenfliessen zweier Tropfen bildet, kleiner, als die Summe der beiden Kugelflächen vor der Vereinigung. Da die Oberflächenspannung die Oberfläche zu verkleinern strebt, so besteht auch das Bestreben, einen grossen Tropfen aus mehreren kleinen zu bilden. Dies Bestreben macht sich auf alle Weise geltend, durch welche das Ziel erreicht werden kann; und da es durch Destillation gleichfalls erreicht werden kann, so muss die Ursache der Destillation, die Verschiedenheit des Dampfdruckes, in solchem Sinne liegen, dass das Bestreben sich erfüllt. Es muss daher der Dampfdruck kleiner Tropfen grösser sein, als der grosser Tropfen, wie es der Versuch auch ergiebt.

Lässt man die Röhre, in der sich an verschiedenen Stellen Niederschläge von flüssigem und festem Schwefel befinden, längere Zeit ruhig liegen, so verschwinden alle Niederschläge, und man findet nur das massive Stück in der klargewordenen Röhre; es ist also aller Schwefel an das grosse Stück destilliert. Die Ursache ist wieder dieselbe, denn auch für die festen Stoffe besteht eine Oberflächenspannung, und demgemäss das Bestreben, die Oberfläche so klein, oder die Stücke so gross wie möglich zu gestalten.

Ganz dieselben Betrachtungen wie für den Dampfdruck gelten für die Löslichkeit. Hält man eine Glasplatte, wie sie als Träger für Mikroskopzwecke benutzt wird, über erhitzten Schwefel, bis sich ein Niederschlag darauf gebildet hat, bringt auf diesen einen Tropfen Wasser (oder Glycerin, um die Verdunstung zu vermeiden) und darüber ein Deckglas, so beobachtet man ganz dieselben Erscheinungen der Hofbildung und Aufzehrung unbeständigerer Formen durch die beständigeren. Der Versuch dient gleichzeitig dazu, die Löslichkeit des Schwefels in diesen Flüssigkeiten nachzuweisen, die so klein ist, dass man sie auf anderem Wege nicht hat beobachten oder messen können.

Wendet man diese Betrachtungen auf die Umwandlungsverhältnisse des oktaëdrischen und des prismatischen Schwefels an, so wird man folgendes schliessen. Die Löslichkeit des ersteren in irgend einem Lösungsmittel muss unterhalb 98° geringer, oberhalb 98° grösser sein, als die des prismatischen. Folglich muss sie bei 98°, dem Umwandlungspunkte selbst, für beide Formen gleich sein. Der Versuch hat dies alles bestätigt.

Da die Betrachtungen, auf denen diese Schlüsse beruhen, allgemein sind, so wird man für alle allotropen Formen das Gesetz aussprechen können, dass ihre unbeständigen Formen löslicher sein müssen, als die beständigeren, und dass beim Umwandlungspunkt beide Löslichkeiten gleich sein müssen. In Fällen, wo sich die Umwandlungen nicht gut beobachten lassen, kann man von diesem allgemeinen Gesetz nützlichen Gebrauch machen.

Schwefeldampf. Auch der dampfförmige Schwefel zeigt eine ähnliche Mannigfaltigkeit seiner Zustände, wie der feste und flüssige. Bei Temperaturen in der Nähe des Siedepunktes ist das Normalgewicht des Schwefeldampfes etwa 220; je mehr man die Temperatur steigert, um so geringer wird es, bis es bei 1000° auf 64 heruntergegangen ist. Bei noch höheren Temperaturen behält es diesen Wert. Diese Angaben gelten für Atmosphärendruck; untersucht man den Schwefeldampf bei geringeren Drucken, so zeigt sich bei gleicher Temperatur sein Normalgewicht um so kleiner, je geringer der Druck ist. Auch diese Veränderlichkeit hört auf, wenn ein Normalgewicht von 64 erreicht ist. Der Schwefeldampf folgt also weder dem Gesetze von Boyle noch dem von Gay-Lussac; erst wenn das Normalgewicht von 64 eingetreten ist, verhält sich der Schwefeldampf diesen Gesetzen gemäss.

Wir haben beim Jod einen ähnlichen Fall bereits kennen gelernt (S. 238), und werden auch dieselbe Auffassung hier anwenden können: Schwefeldampf existiert in mehreren Formen von verschiedenem Molekulargewicht. Da das Verbindungsgewicht des Schwefels gleich 32 ist, so kommt dem bei hoher Temperatur und kleinem Druck beständigen Dampfe die Formel S_2 zu. Was die dichtere Form anlangt, so liegt der Fall insofern schwieriger als beim Jod, als hier kein Gebiet bekannt ist, in welchem die Dichte beständig wäre. Schon beim Siedepunkt des Schwefels befinden wir uns in dem Gebiete der veränderlichen Dampfdichte. Da der grösste beobachtete Dichtewert 230 beträgt, so können wir nur schliessen, dass der dichtere Dampf mehr als sechs Verbindungsgewichte enthält, oder dass in seiner Formel S_n jedenfalls $n > 6$ ist.

Aus Messungen des Normalgewichts des in verschiedenen Lösungsmitteln gelösten Schwefels (vgl. S. 163) hat sich die Formel S_8 für diesen ergeben. Es kann also mit einiger Wahrscheinlichkeit angenommen werden, dass auch der dichtere Schwefeldampf die gleiche Formel S_8 hat, und dass der Dampf von veränderlicher Dichte aus einem Gemisch von S_2 und S_8 besteht. Doch ist es nicht ausgeschlossen, dass ausser-

dem noch andere Arten Schwefeldampf S_n, wo n eine ganze Zahl zwischen 8 und 2 ist, vorhanden sind.

Mit Bezug auf das S. 238 dargelegte Gesetz ist es eine Notwendigkeit, dass bei Verminderung des Druckes sich die weniger dichte Form S_2 des Dampfes auf Kosten der dichteren Form S_8 bildet. Daraus dass diese Umwandlung auch durch Temperatursteigerung hervorgebracht wird, ist zu schliessen, dass die Umwandlung von S_8 in S_2 unter Wärmeaufnahme erfolgt.

Reinigung des Schwefels. Von den Zustandsänderungen des Schwefels macht man Gebrauch, um ihn rein darzustellen. Wie er sich in der Natur findet, pflegt er mit anderen Mineralien, Thon und Sand vermischt zu sein. Man schichtet in Sicilien die Stufen des rohen Schwefels zu einem mit Zuglöchern versehenen Haufen, ähnlich einem Meiler zum Brennen von Holzkohle, und zündet ihn an. Durch die erzeugte Wärme schmilzt der Schwefel und fliesst in ziemlich reinem Zustande ab, während die schwer schmelzbaren Verunreinigungen zurückbleiben. Das Verfahren bedingt einen Verlust an Schwefel durch die Verbrennung eines Teils, doch ist dies bei weitem das wohlfeilste Mittel, um die zur Schmelzung des Schwefels erforderliche Wärme zu erzeugen.

Um den so erhaltenen schon ziemlich reinen Schwefel vollständig von allen nicht flüchtigen Verunreinigungen zu befreien, wird er destilliert. Dies geschieht aus eisernen Retorten. Die Dämpfe werden in grosse gemauerte Kammern geleitet. Zum Beginn der Destillation sind diese kalt und die Schwefeldämpfe verdichten sich zu einem Mehl von kleinen Schwefelteilchen. Diese sind zuerst amorph (vgl. S. 264), gehen aber bald zum grössten Teil in den krystallinischen Zustand über. Das Mehl wird zum Teil gesammelt und kommt unter dem Namen Schwefelblumen in den Handel (S. 263). Wird die Destillation fortgesetzt, so steigt die Temperatur in der Kammer über 120° und in ihr sammelt sich dann der Schwefel im flüssigen Zustande.

Durch eine Öffnung an der Kammersohle kann man den flüssigen Schwefel ablaufen lassen. Man fängt ihn in hölzernen Hohlformen auf, in welchen er zu den bekannten, schwach kegelförmigen Stücken des Stangenschwefels erstarrt.

* B. Krystalle.

Allgemeines. Die beiden bekannten Formen des festen Schwefels unterscheiden sich ausser durch ihre Dichte und anderen Eigenschaften ganz wesentlich durch die Gestalt ihrer Krystalle, und es entsteht daher die allgemeine Frage nach den Gesetzen dieser Eigenschaft. Diese Frage ist um so wichtiger, als die Krystallform eine Eigenschaft fast aller festen Stoffe ist und ein wesentliches Mittel zu ihrer Beschreibung und Erkennung bildet.

Wir unterschieden zunächst die beiden festen Zustände, den amorphen oder gestaltlosen, und den krystallinischen oder gestalteten. Da indessen die äussere Gestalt beliebig abgeändert werden kann, so muss man nach allgemeineren Kennzeichen fragen, durch welche beide Zustände unterschieden werden.

Das Wesen der krystallinischen Beschaffenheit liegt nun darin, dass die Eigenschaften krystallinischer Körper Verschiedenheiten aufweisen, die von der Richtung abhängen. Haben wir beispielsweise eine Kugel aus Glas und eine aus oktaëdrischem Schwefel, so werden sich beide beim Erwärmen verschieden verhalten. Während die Glaskugel eine Kugel bleibt und nur etwas grösser wird, geht die Schwefelkugel durch Erwärmen in ein Ellipsoid über, dessen Achsen eine ganz bestimmte einfache Beziehung zu der Gestalt des Krystalls haben, aus welchem die Kugel geschnitten worden ist.

Ein anderes Beispiel giebt die Bewegung der Wärme. Überzieht man eine Glasplatte mit Wachs und setzt die Spitze eines erhitzten Metallkegels darauf, so schmilzt das Wachs in einem Kreise weg, weil sich die Wärme nach allen Richtungen hin gleich schnell verbreitet. Stellt man den gleichen Versuch mit Platten aus Krystallen an, so findet man statt der Kreise Ellipsen, deren Achsen je nach der Lage der Platte im ursprünglichen Krystall verschiedenes Längenverhältnis zeigen, und gleichfalls eine bestimmte Beziehung zu der Gestalt des Krystalls einhalten.

Die Gestalten der Krystalle. Man ist daran gewöhnt, bei dem Namen Krystall in erster Linie an die regelmässigen Formen zu denken, welche die Stoffe annehmen, wenn sie in den festen Zustand übergehen, und welche an den in der Natur gebildeten festen Körpern so oft in ausgezeichneter Schönheit zu beobachten sind. Die eben entwickelten Beispiele lehren, dass es sich bei diesen Formen nur um eine bestimmte Äusserung einer viel umfassenderen Gesetzmässigkeit handelt. Die Formen sind nur ein Ausdruck für die allgemeine Thatsache, dass in Krystallen alle Eigenschaften, die zu der Richtung im Raume in Beziehung gebracht werden können, sich gesetzmässig mit dieser Richtung ändern. Von den Eigenschaften, die hier in Betracht kommen, ist freilich die äussere Begrenzung die wichtigste, da sie einerseits sich der Beobachtung am ehesten aufdrängt, andererseits die grösste Mannigfaltigkeit aufweist, welche hier überhaupt möglich ist.

Die Gestalten der Krystalle haben die allgemeine Eigenschaft, dass sie von lauter ebenen Flächen begrenzt sind. Betrachtet man aber eine Gruppe von gleichzeitig entstandenen Krystallen desselben Stoffes, z. B. eine Druse von Bergkrystall, so findet sich bald, dass die einzelnen Krystalle sehr verschiedenartig aussehen, indem die begrenzenden Ebenen ganz verschiedenen Umriss annehmen. Dabei behalten diese verschiedenen Krystalle (Fig. 77) doch eine gewisse Formverwandtschaft, die sich der Betrachtung gleich aufdrängt.

Eine genauere Untersuchung zeigt, dass zwar der Umriss und die Grösse der Flächen, die die Krystalle begrenzen, wechseln, dass aber die verschiedenen Krystalle sich immer so aufstellen lassen, dass jeder Fläche des einen eine Fläche des anderen parallel steht. Daraus folgt, dass die Winkel, unter denen die verschiedenen entsprechenden Flächen zweier Krystalle desselben Stoffes zusammenstossen, stets dieselben sind. Dadurch, dass die eine oder andere Fläche dem Mittelpunkte des Krystalls näher oder ferner sich ausbildet, kommen die verschiedenen gegenseitigen

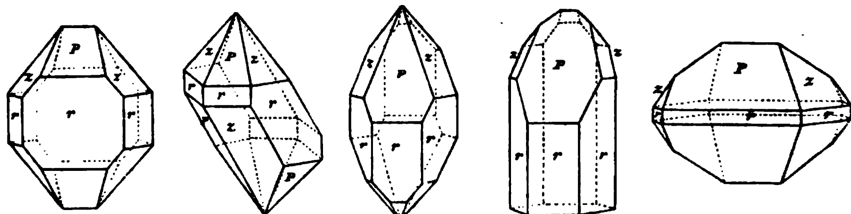


Fig. 77.

Durchschnitte dieser Flächen zu stande, während ihre Winkel die gleichen bleiben.

Ferner lassen die Krystalle schon bei flüchtiger Betrachtung erkennen, dass sie symmetrische Gebilde sind. Man versteht darunter, dass am Krystall verschiedene Flächen vorkommen, die einander ähnlich sind und sich in gesetzmässiger Weise wiederholen. So sind z. B. die S. 121 gezeichneten Schneekrystalle von der Beschaffenheit, dass jeder aus drei gleichen Teilen zusammengesetzt gedacht werden kann, die um einen Mittelpunkt in Winkelabständen von je 120° geordnet sind.

Die Symmetrie der Krystalle. Die gesamten Gesetzmässigkeiten der Krystalle lassen sich nun an dem Begriffe der Symmetrie entwickeln.

Man unterscheidet drei Arten derselben. Die erste besteht zwischen einem Gegenstande und seinem Spiegelbilde; die Ebene des Spiegels nennt man die Symmetrieebene des Gebildes.

Eine zweite Art Symmetrie entsteht, wenn man einen Gegenstand um eine bestimmte Achse durch einen Winkel dreht, welche einen einfachen Bruchteil der gesamten Umdrehung beträgt und die Drehung wiederholt, bis der Gegenstand wieder in seine ursprüngliche Lage gekommen ist. Je nachdem dieser Winkel $^1/_2$, $^1/_3$, $^1/_4$ oder $^1/_6$ der ganzen Umdrehung ausmacht, spricht man von einer 2-, 3-, 4- oder 6-zähligen Symmetrieachse. (Andere Teilungen, wie 5, 7 oder noch verwickeltere, sind bei Krystallen nicht möglich.)

Die dritte Art der Symmetrie entsteht aus der Verbindung der beiden eben beschriebenen, durch die Drehspiegelung. Wird der Gegenstand in seine nächste Lage durch eine Drehung und ausserdem eine Spiegelung gebracht, so dass er nach einer Anzahl Wiederholungen

dieses Vorgangs wieder in seine erste Lage kommt, so besitzt ein derartiges Gebilde die dritte Art der Symmetrie. Für unsere späteren Betrachtungen kommen wesentlich die beiden ersten, die Spiegelung und die Drehung, in Betracht.

Wenn man die drei Symmetriearten, bez. zwei oder eine von ihnen, auf jede mögliche Weise zur Geltung bringt oder verbindet, so gelangt man zu 32 verschiedenen Fällen. Sämtliche vorkommenden Krystalle entsprechen einem dieser Fälle, so dass durch die Anwendung des Symmetrieprinzips eine vollständige Systematik aller möglichen Krystallformen gewonnen wird.

Die sieben Krystallsysteme. Wir werden indessen auf alle diese Fälle nicht eingehen können, sondern uns mit der Kennzeichnung von sieben grösseren Gruppen begnügen.

Krystalle, die kein Symmetrieelement haben, heissen triklin. Ihre einfachste Form ist ein schiefwinkliges Parallelepipedon (Fig. 78).

Krystalle mit einer Symmetrieebene heissen monoklin. Die einfachste Gestalt ist ein Parallelepipedon mit vier rechtwinkligen und zwei schiefwinkligen Seitenflächen (Fig. 79).

Krystalle mit zwei zu einander senkrechten Symmetrieebenen[1]) heissen rhombisch. Ihre einfachste Form ist ein rechtwinkliges Parallelepipedon (Fig. 80).

Krystalle mit einer vierzähligen Symmetrieachse heissen quadratisch. Ihre einfachste Form ist ein rechtwinkliges Parallelepipedon mit quadratischer Grundfläche (Fig. 81).

Krystalle mit einer dreizähligen Symmetrieachse heissen trigonal. Ihre einfachste Form ist ein dreiseitiges gerades Prisma (Fig. 82).

Krystalle mit einer sechszähligen Drehachse heissen hexagonal. Ihre einfachste Form ist ein sechsseitiges gerades Prisma (Fig. 83).

Krystalle mit drei senkrecht zu einander stehenden zweizähligen Symmetrieachsen, welche untereinander ausserdem gleichwertig sind, heissen regulär. Die Gleichwertigkeit ist so zu verstehen, dass der Krystall immer dieselbe Gestalt darbietet, wenn man ihn so wendet, dass seine Symmetrieachsen in Lagen kommen, welche früher von anderen Symmetrieachsen eingenommen waren. Die einfachste Form der regulären Krystalle ist der Würfel (Fig. 84).

Abgeleitete Formen. Ausser den eben genannten einfachsten Formen giebt es noch zahlreiche andere, welche sich aus jenen geometrisch ableiten lassen, und welche den für die betreffende Krystallart geltenden Symmetriegesetzen gehorchen.

---

[1]) Wenn zwei Symmetrieebenen nicht aufeinander senkrecht stehen, so wird durch die Spiegelung der einen in der anderen eine dritte Symmetrieebene gefordert, durch deren Spiegelung eine weitere u. s. f. Sollen deshalb mehr als zwei Symmetrieebenen, die sich in einer Geraden schneiden, ausgeschlossen sein, so müssen sie senkrecht aufeinander stehen.

Die hier auftretenden Möglichkeiten sind aber so zahlreich, dass sie an dieser Stelle nicht abgehandelt werden können. Nur soll ein Gesetz Erwähnung finden, welches ihren gegenseitigen Zusammenhang zur Anschauung bringt.

Denkt man sich viele kleine Krystalle von einer der eben erwähnten einfachsten Formen in gleicher Grösse gegeben, so kann man aus diesen

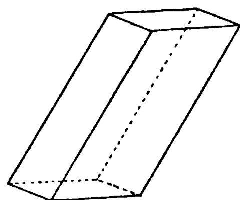
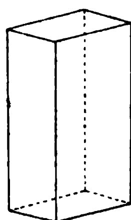
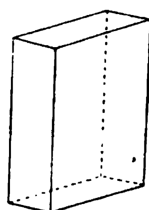
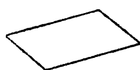
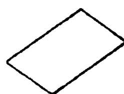
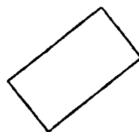







Fig. 78. Fig. 79. Fig. 80.

andere Formen aufbauen, indem man sie gesetzmässig zusammenstellt. Aus lauter kleinen Würfeln kann man z. B. die Gestalt Fig. 85 auf-

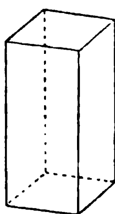
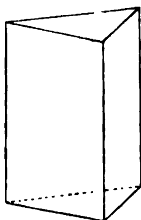
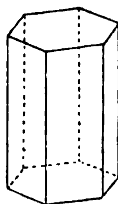
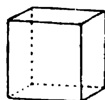
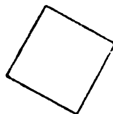
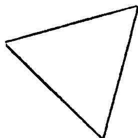
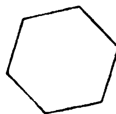
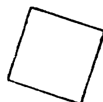









Fig. 81. Fig. 82. Fig. 83. Fig. 84.

bauen, die man ein Oktaëder nennt. Man muss sich nur dazu durch die Ecken der Würfel neue Ebenen gelegt denken, welche diese Ecken berühren oder, was zu dem gleichen Ergebnis führt, man denkt sich die Würfel so klein und zahlreich, dass die Unebenheiten der einspringenden Ecken nicht mehr bemerkt werden können.

Das fragliche Gesetz lautet nun, dass alle Formen, die an den verschiedenen Krystallen eines Stoffes vorkommen, sich aus kleinen Krystallen der einfachsten Form in der geschilderten Weise und unter Einhaltung der Symmetriebedingungen aufbauen lassen.

Das hier ausgesprochene Gesetz kann noch auf sehr verschiedene Weise mathematisch ausgedrückt werden. Das Gesagte genügt, um erkennen zu lassen, dass die Krystallform eines gegebenen Stoffes sich durch die Angabe der einfachsten Form kennzeichnen lässt.

Die anderen Eigenschaften der Krystalle. Wie schon S. 269 hervorgehoben wurde, zeigen sich sämtliche Eigenschaften der Krystalle, die überhaupt eine Abhängigkeit von der Richtung annehmen können, gesetzmässig orientiert. Es entsteht daher die Frage, ob zwischen der äusseren Gestalt der Krystalle und der Orientierung der anderen Eigenschaften irgend ein Zusammenhang besteht.

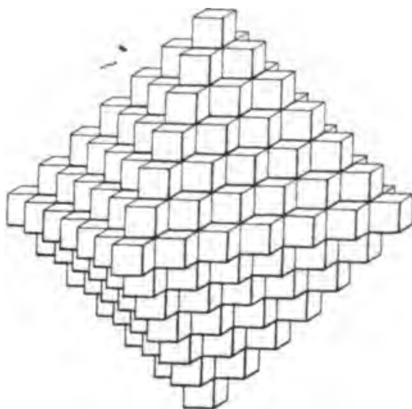


Fig. 85.

Die Antwort ist, dass ein solcher Zusammenhang allerdings vorhanden ist. Dieser lässt sich allgemein so aussprechen, dass die Symmetrie in der Anordnung dieser anderen Eigenschaften sich immer in den Symmetrieverhältnissen der äusseren Gestalt wiederfindet.

Nehmen wir als Beispiel eine chemische Erscheinung, die an wasserhaltigen Krystallen leicht eintritt, die Verwitterung. Diese besteht darin, dass an einzelnen Stellen des Krystalls Wasser verdampft und ein Pulver einer wasserärmeren Verbindung nachbleibt, das sich durch seine veränderte Farbe leicht von der Hauptmasse unterscheiden lässt. Lässt man die Verwitterung unter Vorsichtsmassregeln, welche die Entstehung getrennter Flecken sichern, stattfinden, so kann man feststellen, dass die Verwitterungsgebiete im allgemeinsten Falle die Gestalt von Kugeln oder Ellipsoiden haben[1]). Und zwar kann man aus der Gestalt eines Krystalls voraussagen, welche Gestalt die Verwitterungsfigur haben wird.

---

[1]) Zur Beobachtung gelangen natürlich nur Teile dieser Formen, nämlich ihre Durchschnitte mit den Flächen, auf denen die Flecken auftreten. Durch die Beobachtung der Flecken an verschiedenen Flächen desselben Krystalls kann man aber die ganze Verwitterungsfigur konstruieren.

Ist der Krystall regulär, so ist seine Verwitterungsfigur immer eine Kugel. Denn in regulären Krystallen bestehen drei aufeinander senkrechte gleichwertige Symmetrieebenen. Von den angegebenen Gestalten (Kugel und Ellipsoid), die vorkommen, ist die Kugel die einzige, durch welche man drei zu einander senkrechte gleichwertige Symmetrieebenen legen kann.

Die Krystalle des trigonalen quadratischen und hexagonalen Systems haben eine Symmetrieachse, in welcher drei, vier oder sechs Symmetrieebenen liegen. Ein Ellipsoid, welches auf diese Art sich symmetrisch soll teilen lassen, muss ein einachsiges sein, d. h. ein Ellipsoid, welches entsteht, indem man eine Ellipse sich um eine ihrer Achsen drehen lässt. Diese Drehachse muss mit der Symmetrieachse des Krystalls zusammenfallen, da nur auf solche Weise das Ellipsoid durch die entsprechenden Symmetrieebenen in drei bis sechs übereinstimmende Teile geteilt werden kann.

Dagegen besteht keine Möglichkeit, tri-, tetra- oder hexagonale Krystalle an der Verschiedenheit der Verwitterungsellipsoide zu unterscheiden. Denn ein einachsiges Ellipsoid kann beliebig viele durch seine Drehachse gelegte Symmetrieebenen enthalten, es macht also keinen Unterschied, ob es drei, vier oder sechs sind.

Ausser dem einachsigen Ellipsoid giebt es noch das dreiachsige. Es entsteht durch Drehung einer Ellipse um eine ihrer Achsen, wenn dabei die andere Achse sich während der Drehung so verlängert und verkürzt, dass ihre Endpunkte (und gleichzeitig alle anderen Punkte der Ellipse) nicht Kreise, sondern gleichfalls Ellipsen beschreiben. Eine solche Gestalt hat drei Symmetrieebenen, welche durch die Achsen der erzeugenden Ellipsen bestimmt werden und aufeinander senkrecht stehen.

Die gleichen Symmetrieverhältnisse finden wir bei den rhombischen Krystallen wieder. Es ist also zu erwarten, dass die Verwitterungsformen der rhombischen Krystalle durch dreiachsige Ellipsoide dargestellt werden, deren Symmetrieebenen mit denen der Krystallform zusammenfallen. Die Erfahrung bestätigt durchgehends diesen Schluss.

Bei monoklinen Krystallen besteht nur eine Symmetrieebene. Es kann durch die Krystallform also nur über eine der drei Symmetrieebenen des Ellipsoids bestimmt werden, und die beiden anderen liegen beliebig, d. h. in einer von der Natur des Krystalls, nicht aber von seiner Form abhängigen Weise.

Bei triklinen Krystallen ist keine Symmetrieebene vorhanden. Das Verwitterungsellipsoid liegt also völlig unabhängig von der Gestalt.

Verallgemeinerung. Was eben für die Verwitterung dargelegt wurde, gilt für viele andere Eigenschaften der Krystalle, nämlich für alle, deren Anordnung im Krystall im allgemeinsten Falle durch ein dreiachsiges Ellipsoid dargestellt wird. Unter diese Definition fallen die Fortpflanzung des Lichtes, der Wärme, der Elektrizität, die Formänderungen durch allseitigen Druck und noch manche andere. Von diesen ist die wich-

tigste die Fortpflanzung des Lichtes, denn die optischen Eigenschaften der Krystalle haben eine sehr eingehende wissenschaftliche Untersuchung erfahren und dienen zur Erkennung des Krystallsystems in solchen Fällen, wo die äussere Gestalt keinen, oder keinen vollständigen Aufschluss giebt. Man kann allgemein sagen, das jede optische Erscheinung in einem Krystall den eben dargelegten Symmetrieverhältnissen unterworfen ist, und dass man aus der beobachteten Symmetriebeschaffenheit irgend einer optischen Erscheinung auf das Krystallsystem innerhalb der angegebenen Grenzen schliessen kann.

C. Schwefelwasserstoff.

Die Verbindungen des Schwefels. Schwefel vermag sich mit fast allen Elementen, zum Teil in sehr verschiedenen Verhältnissen, zu vereinigen. Insbesondere bilden alle Metalle Schwefelverbindungen; diese sind den entsprechenden Sauerstoffverbindungen meist ähnlich zusammengesetzt und heissen Sulfide. Viele von ihnen kommen in der Natur reichlich vor und sind Quellen für die Gewinnung der Metalle und auch des Schwefels.

Mit Wasserstoff und Sauerstoff bildet der Schwefel ferner eine Anzahl Säuren, vor allem die Schwefelsäure. Deren Salze, die Sulfate, sind ebenfalls in der Natur sehr verbreitet und finden in der Technik und Medizin vielfältige Anwendung.

Um sich von der Verbindungsfähigkeit des Schwefels zu überzeugen, kann man folgende Versuche anstellen: An der Luft erhitzt, verbrennt der Schwefel mit blauer Flamme zu einer Sauerstoffverbindung von erstickendem Geruch, dem Schwefeldioxyd. Ein Gemisch von Schwefel mit Eisenpulver, im Verhältnis von 4 zu 7 Teilen, gerät bei geringem Erhitzen in Glut, wobei sich Schwefel und Eisen zu einer schwarzen, schlackenähnlichen Masse, dem Schwefeleisen, vereinigen. Erhitzt man Schwefel in einem Probierglase bis zum Sieden und senkt Streifen von dünnem Kupferblech in den Dampf, so verbindet sich das Kupfer mit dem Schwefel unter Erglühen; auch diese Verbindung sieht schwarz aus. Metallisches Quecksilber vereinigt sich mit Schwefel schon bei Zimmertemperatur. Reibt man einen Teil Schwefel mit sechs Teilen Quecksilber in einer Reibschale einige Zeit zusammen, so vereinigen sich beide zu tief schwarz gefärbtem Schwefelquecksilber. Ebenso verbindet sich Silber mit Schwefel schon bei gewöhnlicher Temperatur; in einer Tasche, in welcher sich Schwefelhölzchen befunden haben, werden Silbermünzen und andere silberne Gegenstände schnell schwarz, indem die kleinen Mengen vorhandenen Schwefels sich mit dem Silber vereinigen.

Schwefelwasserstoff. Ähnlich dem Chlor, Brom und Jod vermag sich der Schwefel mit Wasserstoff zu einer Säure zu vereinigen, welche den Namen Schwefelwasserstoffsäure oder kürzer Schwefelwasserstoff führt. Sie ist ein bei gewöhnlicher Temperatur gasförmiger Stoff,

der sich durch Druck und Kälte in eine Flüssigkeit verwandeln lässt. Diese siedet unter Atmosphärendruck bei — 64°.

Das Normalgewicht des Schwefelwasserstoffs ist 34; er enthält 32 Teile Schwefel auf zwei Teile Wasserstoff. Da dem Schwefel das Verbindungsgewicht 32 zukommt, so ist die Formel des Schwefelwasserstoffs H_2S. Unähnlich den Halogenwasserstoffsäuren enthält also der Schwefelwasserstoff zwei Verbindungsgewichte Wasserstoff, die beide durch Metalle ersetzbar sind, und daraus ergiebt sich ein wesentlicher Unterschied bezüglich der Verbindungsfähigkeit dieser Säure.

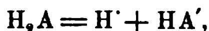
Zweibasische Säuren. Fragen wir nämlich, welche Verbindungen entstehen können, wenn man den Wasserstoff der Schwefelwasserstoffsäure durch Metalle, z. B. Natrium, ersetzt, so sind zwei verschiedene Salze denkbar, indem nur ein Verbindungsgewicht Wasserstoff durch Natrium ersetzt wird, oder beide. In Formeln haben wir die Verbindungen NaHS und Na_2S zu erwarten. In der That sind beide Verbindungen bekannt.

Zum Unterschiede von den Säuren, die nur ein Verbindungsgewicht vertretbaren Wasserstoff enthalten, also nur mit einem Verbindungsgewicht einer Basis unter Bildung eines Salzes reagieren können, und die man deshalb einbasische Säuren nennt, ist der Schwefelwasserstoff eine zweibasische Säure. Es ist allgemein eine zweibasische Säure eine solche, welche zwei Verbindungsgewichte vertretbaren Wasserstoffs enthält.

Die Salze zweibasischer Säuren, in welchen beide Wasserstoffe durch Metalle ersetzt sind, heissen neutrale oder normale Salze. Die Salze, welche nur ein Verbindungsgewicht Metall neben einem Wasserstoff enthalten, und welche demnach noch den charakteristischen Bestandteil der Säuren, den Wasserstoff, führen, heissen saure Salze.

Man nennt erstere auch primäre, die zweiten sekundäre Salze. Ferner kennzeichnet man sie durch die Benutzung der griechischen Zahlwörter Mono- und Di-, welche sich auf die Anzahl der vorhandenen Verbindungsgewichte Metall (nicht Wasserstoff) beziehen; Mononatriumsulfid ist das Salz NaHS; Dinatriumsulfid Na_2S. Endlich nennt man auch die Verbindungen, welche HS enthalten, Sulfhydride; NaHS ist Natriumsulfhydrid. Alle diese Bezeichnungsweisen sind nebeneinander im Gebrauch.

Die Ionen zweibasischer Säuren. Während einbasische Säuren nur auf eine Art in Ionen zerfallen können, sind bei zweibasischen Säuren zwei verschiedene Reaktionen möglich, welche zwei verschiedene Arten von Anionen ergeben. Der Zerfall erfolgt zunächst nach der Gleichung



$$H_2A = H^{\cdot} + HA',$$

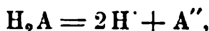
wo A das zweiwertige Anion der Säure ist, d. h. es bildet sich ein einwertiges Anion HA' neben Wasserstoffion. Dieser Vorgang entspricht ganz der gewöhnlichen elektrolytischen Dissociation der einbasischen Säuren.

Dann aber tritt die neue Reaktion ein



$$HA' = H^{\cdot} + A'',$$

wobei das einwertige Anion eine weitere Zerlegung in Wasserstoffion und das zweiwertige Anion A'' erleidet. Die Reaktion



$$H_2A = 2H^{\cdot} + A'',$$

welche man als die unmittelbar eintretende ansehen könnte, lässt sich als das Ergebnis zweier nacheinander stattfindender Vorgänge auffassen.

Die wässerigen Lösungen solcher Säuren enthalten demgemäss immer zwei Arten von Anionen, und die verschiedenen Säuren unterscheiden sich durch den Betrag, in welchem der eine und der andere Vorgang stattfindet.

Der Zerfall einer zweibasischen Säure in ihre Ionen beginnt immer mit der ersten Reaktion. Ist die Säure nicht sehr stark, so bleibt dieser Vorgang bei weitem vorwiegend, und die zweite Stufe der Dissociation wird nur in sehr geringem Grade erreicht. Es verhalten sich mit anderen Worten solche Säuren ganz ähnlich wie einbasische, indem sie in Wasserstoff und ein einwertiges Ion zerfallen.

Ist dagegen die Säure sehr stark, so zerfällt das Ion AH' weiter in H˙ und A'', und die Lösung enthält vorwiegend dies zweiwertige Ion.

Die Lösung eines sauren Salzes einer schwachen zweibasischen Säure, das die Formel MHA hat, bildet die Ionen M˙ und HA', und da das letztere nur sehr wenig die Fähigkeit der Dissociation hat, so zerfällt nur ein geringer Teil der Ionen AH' weiter in A'' und H˙. Das saure Salz reagiert daher nur wenig sauer und verhält sich annähernd wie ein Neutralsalz.

Liegt dagegen das saure Salz einer starken zweibasischen Säure vor, so entstehen zwar zuerst die Ionen M˙ und HA'; letzteres aber zerfällt weiter und bildet die Ionen H˙ und A''. Die Lösung eines solchen Salzes enthält die Ionen A'', M˙ und H˙, also Wasserstoffion in grösserer Menge, und verhält sich vorwiegend wie die Lösung einer Säure.

Ein Beispiel für den ersten Fall bietet der Schwefelwasserstoff dar; eines für den zweiten Fall werden wir bald in der Schwefelsäure kennen lernen.

* Bei der Auflösung des neutralen Salzes M_2A bilden sich unmittelbar die Ionen 2M˙ und A''; und bei einer starken zweibasischen Säure hat es damit sein Bewenden. Bei einer zweibasischen Säure, bei welcher die zweite Dissociation nur sehr gering ist, macht sich aber eine umgekehrte Wirkung geltend. Da das Ion AH' viel beständiger ist, als das Ion A'', so besteht ein Bestreben, ersteres auf Kosten des zweiten zu bilden. Es wird daher das durch die Dissociation des Wassers in geringer Menge vorhandene Wasserstoffion herangezogen, um nach der Reaktion $A'' + H^{\cdot} = HA'$ dies Ion zu bilden. Dadurch wird Wasserstoffion verbraucht, und es bleibt die entsprechende Menge Hydroxylion übrig. Es ist ein Vorgang, der dem der Hydrolyse der Salze schwacher einbasischer Säuren sehr ähnlich ist (S. 254), und dessen Ergebnis auch

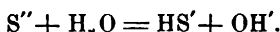
dahin geht, dass schliesslich Hydroxylion im Überschusse vorhanden ist. Dadurch entsteht eine basische Reaktion der Lösung; diese bläut rotes Lackmuspapier und rötet Phenolphthalein.

Die Salze der Schwefelwasserstoffsäure. Beim Schwefelwasserstoff lässt sich dieser Unterschied sehr deutlich beobachten. Die „sauren" Salze, z. B. NaHS, verhalten sich in wässeriger Lösung dem Lackmus gegenüber neutral, die normalen Salze, z. B. Na_2S, dagegen reagieren stark alkalisch. Dies rührt daher, dass sich HS′ wie eine äusserst schwache Säure verhält. In der Lösung des Natriumsalzes NaHS ist das vorhandene Ion HS′ so wenig dissociiert, dass die Reaktion des Wasserstoffions, die Rötung von Lackmus, nicht sichtbar wird. In der Lösung des normalen Salzes tritt starke Hydrolyse (siehe oben) ein nach der Formel



$$Na_2S + H_2O = NaHS + NaOH,$$

oder wenn man nur die Ionenreaktionen in Betracht zieht

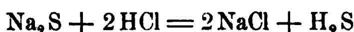


$$S'' + H_2O = HS' + OH'.$$

Das gebildete Hydroxylion bewirkt die Bläuung von rotem Lackmus, oder allgemein basische Reaktion.

* Die hier geschilderten Verhältnisse treten sehr häufig auf und werden nur durch die relative Stärke der mehrbasischen Säuren in Bezug auf ihre beiden Wasserstoffionen verändert. Insbesondere ist die Hydrolyse der normalen Salze eine bei mittelstarken zweibasischen Säuren äusserst häufige Thatsache. Daher entsteht der Widerspruch, dass diese Salze, die man wegen der Vertretung der beiden vorhandenen Wasserstoffe durch Metalle neutrale Salze nennt, nicht neutral, sondern alkalisch reagieren. Es ist deshalb der Ausdruck normale Salze oder ein anderer der S. 276 angegebenen Namen vorzuziehen.

Darstellung. Die Gewinnung des Schwefelwasserstoffs geschieht durch die Zersetzung seiner Salze, der Schwefelmetalle, mittels stärkerer Säuren. So kann man aus den beiden Natriumsalzen des Schwefelwasserstoffs mit Salzsäure das Gas erhalten nach den Gleichungen



$$Na_2S + 2HCl = 2NaCl + H_2S$$



$$NaHS + HCl = NaCl + H_2S.$$

Wie man aus der zweiten Gleichung ersieht, ist das saure Salz oder das Natriumsulfhydrid vorteilhafter für die Herstellung des Schwefelwasserstoffs, da man für die gleiche Menge nur die Hälfte der Salzsäure braucht.

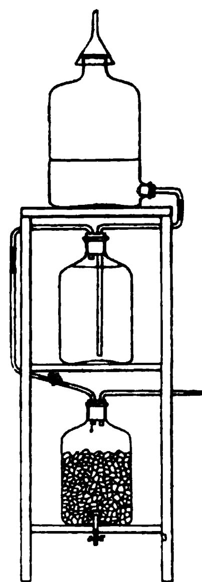
Gewöhnlich wird indessen der Wohlfeilheit wegen nicht Schwefelnatrium, sondern Schwefeleisen zur Gewinnung von Schwefelwasserstoff benutzt. Wir haben den Stoff bereits als Produkt der Wechselwirkung von Schwefel und Eisen (S. 275) kennen gelernt; er wird auch im Grossen auf ähnliche Weise hergestellt. Unter der Einwirkung von Salzsäure findet der folgende Vorgang statt:



$$FeS + 2HCl = FeCl_2 + H_2S.$$

Das Schwefeleisen besteht aus gleichen Verbindungsgewichten Eisen und Schwefel; das Zeichen Fe bedeutet Eisen. Vergleicht man seine Formel mit der des Schwefelwasserstoffs H_2S, so sieht man, dass ein Verbindungsgewicht Eisen an Stelle von zwei Verbindungsgewichten Wasserstoff getreten ist. Man nennt solche Metalle zweiwertig, während Metalle, die wie Natrium nur ein Verbindungsgewicht Wasserstoff ersetzen können, einwertige heissen. Es giebt auch drei- und mehrwertige Metalle.

Wegen seiner gleich zu erwähnenden Einwirkung auf Metallsalze wird Schwefelwasserstoff im Laboratorium in grossen Mengen hergestellt und verwendet. Für die Entwickelung in kleinerem Massstabe dienen die S. 88 und 89 beschriebenen Apparate, in deren unteren Teil man Schwefeleisen in grossen Stücken bringt, das man mit verdünnter Salz- oder Schwefelsäure zersetzt. Wo aber regelmässig grössere Mengen von Schwefelwasserstoff verbraucht werden, leistet der Apparat Fig. 86 gute Dienste.


Fig. 86.

Er besteht aus drei übereinander aufgestellten Flaschen mit Bodenhälsen. Von der obersten Flasche führt ein Rohr bis auf den Boden der mittleren, und von deren Hals ein Rohr mit eingeschaltetem Hahn zur untersten Flasche, die mit Schwefeleisen gefüllt ist. Aus dem doppelt durchbohrten Stopfen der untersten Flasche führt ein kurzes, gleichfalls mit einem Hahn versehenes Rohr den Schwefelwasserstoff ab.

Füllt man verdünnte Salzsäure in die oberste Flasche und öffnet beide Hähne, so fliesst sie zunächst in die mittlere Flasche und von dieser durch den passend gestellten Hahn tropfenweise in die unterste zum Schwefeleisen. Hier entwickelt sich der Schwefelwasserstoff und kann durch das zweite Rohr seiner Verwendung zugeführt werden. Ist kein Gas mehr nötig, so schliesst man diese Ableitung. Der Zufluss der Säure hört wegen des entstehenden Überdruckes in der untersten Flasche auf. Der mit der geringen Menge Säure, die sich noch in der untersten Flasche befindet, entstehende Schwefelwasserstoff sammelt sich in der mittleren Flasche, indem er die Säure nach der obersten drängt. Der Apparat ist nun bereit, in jedem Augenblicke beliebige Mengen Schwefelwasserstoff herzugeben.

Gegenüber dem Kippschen Apparate hat dieser den Vorzug, dass hier die Säure vollständig ausgenutzt wird, während bei jenem die frische Säure sich mit der teilweise gesättigten vermischt und dadurch langsam und unvollständig wirkt.

Ist die Säure in der obersten Flasche verbraucht, so wird frische

aufgefüllt und die in der untersten Flasche befindliche neutrale Lösung des Eisensalzes durch den Bodenhals abgelassen. Eine einmalige Füllung mit Schwefeleisen reicht für viele Säureladungen aus.

Eigenschaften. Der Schwefelwasserstoff hat einen höchst unangenehmen Geruch nach faulen Eiern, oder vielmehr faule Eier riechen nach Schwefelwasserstoff, indem sich dieses Gas aus dem schwefelhaltigen Eiweiss bei der Fäulnis entwickelt. Es ist ein ziemlich heftiges Gift für höhere Organismen. Dagegen können gewisse niedere Organismen bei Gegenwart von Schwefelwasserstoff leben; dies geht daraus hervor, dass die Fäulnis, bei der das Gas sich bildet, ein durch Mikroorganismen hervorgerufener chemischer Vorgang ist. Schwefelwasserstoff löst sich in Wasser auf und erteilt diesem seinen Geruch und eine schwach saure Reaktion. Die Löslichkeit ist nicht sehr gross. Bei 0° lösen sich 4·4, bei 10° 3·7, bei 20° 3·1 Raumteile des Gases in einem Raumteil Wasser. Bei Atmosphärendruck und Zimmertemperatur ergiebt dies eine Lösung von 1 Mol in rund 12 Litern.

Die Löslichkeit der Gase. In den meisten der bisher besprochenen Fälle, wo von der Auflösung von Gasen in Wasser die Rede war, verbanden sich mit dem Auflösungsvorgange chemische Änderungen des Aufgelösten, so dass der Vorgang in seiner Einfachheit nicht zur Geltung kam. Beim Schwefelwasserstoff treten die chemischen Erscheinungen so weit zurück, dass der reine Lösungsvorgang nahezu ungetrübt bleibt.

Von einem Gase löst sich in einer Flüssigkeit um so mehr auf, je grösser der Druck ist, unter welchem das Gas steht, und zwar *proportional dem Druck*. Dies Gesetz ist 1803 von Henry gefunden worden und wird nach ihm benannt.

Da die Menge eines Gases, die in einem gegebenen Raume enthalten ist, dem Drucke gleichfalls proportional ist, so ergiebt sich eine andere Form, in der man das Henrysche Gesetz aussprechen kann. Es lautet, dass *unabhängig vom Druck eine Flüssigkeit immer das gleiche Volum von einem gegebenen Gase löst.*

Diese Form gestattet eine einfache Definition der Löslichkeit eines Gases. Man kann als solche das Volum des Gases definieren, das von der Volumeinheit der Flüssigkeit aufgenommen wird, und erhält so eine vom Druck unabhängige Zahl.

Im übrigen hängt die Löslichkeit noch von der Temperatur ab, und zwar pflegt sie mit steigender Temperatur kleiner zu werden. Dies hängt damit zusammen, dass bei der Auflösung der Gase meist Wärme entwickelt wird (S. 136).

Beispielsweise ist die Löslichkeit des Sauerstoffs und Wasserstoffs in Wasser gering: sie beträgt 0·01 bis 0·03, d. h. ein Liter Wasser löst nur 10 bis 30 ccm der genannten Gase, je nach der Temperatur auf, so dass für viele Zwecke diese Löslichkeit vernachlässigt werden kann. Bei diesen Gasen gilt das Henry'sche Gesetz mit ebensolcher Annäherung, wie die allgemeinen Gasgesetze. Je löslicher die Gase in Wasser werden, um so mehr

beginnen die Abweichungen vom Henryschen Gesetz. Beim Schwefelwasserstoff, dessen Löslichkeit bei Zimmertemperatur schon 3 beträgt, ist es indessen immer noch gültig. Bedeutende Abweichungen treten erst ein, wenn die Löslichkeit 100 überschreitet.

***Beziehung zum Teilungsgesetz.** Vergleicht man dies Gesetz mit dem S. 237 ausgesprochenen Teilungsgesetz, so findet man eine grosse Übereinstimmung. Man kann das Henrysche Gesetz auch in der Form aussprechen, dass das Verhältnis der Konzentrationen in dem Gase und in der Lösung einen konstanten Wert hat. Denn die Konzentration im Gase, oder das Verhältnis zwischen Menge und Volum ist dem Drucke proportional, und da die gelöste Menge dem Drucke gleichfalls proportional ist, so ergiebt sich die Richtigkeit dieser neuen Form des Gesetzes. Der Gasraum wird auf solche Weise vergleichbar mit einem Lösungsmittel, oder ein Lösungsmittel mit einem Gasraume. Wir werden bald sehen, dass es sich um mehr als eine äusserliche Ähnlichkeit handelt.

Auch kann man leicht einsehen, dass das Teilungsgesetz eine Folge des Henryschen Gesetzes ist. Denken wir uns zwei Lösungsmittel, die sich gegenseitig nicht vermischen, gleichzeitig mit einem Gase oder Dampfe ins Gleichgewicht gebracht, so muss erstens jede der Flüssigkeiten eine Menge des Gases aufnehmen, die dem Drucke proportional ist. Ist p der Druck, und a_1, bez. a_2 die bei der Einheit des Druckes von dem Lösungsmittel L_1, bez. L_2 aufgenommene Menge des Gases, so ist die beim Druck p aufgenommene gleich pa_1, bez. pa_2. Wird nun der Druck auf den Wert P geändert, so sind diese beiden Mengen Pa_1 und Pa_2. Das Verhältnis ist in beiden Fällen gleich $a_1 : a_2$, unabhängig vom Druck.

Nun benutzen wir den Satz, dass was auf eine Weise im Gleichgewicht ist, auf alle Weise im Gleichgewicht sein muss (S. 138). Denken wir uns die Lösungen nicht durch Sättigung jedes der Lösungsmittel mit dem Gase hergestellt, sondern so, dass wir erst in einer Flüssigkeit Gas auflösen, und diese dann mit der andern schütteln, so kann wieder nur Gleichgewicht eintreten, wenn das Gas sich zwischen beiden so teilt, dass die Konzentrationen im Verhältnis $a_1 : a_2$ stehen. Dies ist aber das Teilungsgesetz.

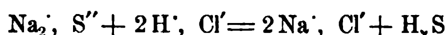
Da es schliesslich bei der Anwendung des Henryschen Gesetzes keine Grenze nach der Seite der kleinen Drucke giebt, so kann man die Überlegung auf alle Stoffe anwenden, wenn sie einen noch so kleinen Dampfdruck haben. Einen endlichen, wenn auch oft unmessbar kleinen Dampfdruck darf man aber schliesslich allen Stoffen zuschreiben, so dass dadurch das Teilungsgesetz als für alle Stoffe gültig anzusehen ist, wie es auch der Versuch (S. 237) ergeben hat.

Nur muss die Voraussetzung gewahrt bleiben, dass der geteilte Stoff keine chemischen Änderungen in einem der Lösungsmittel erleidet. In solch einem Fall gilt das Teilungsgesetz nicht mehr (S. 237), aber auch das Henrysche Gesetz verliert dann seine Gültigkeit (S. 280). Auch darin zeigt sich also der enge Zusammenhang der beiden Gesetze.

Die Stärke der Schwefelwasserstoffsäure. Die Schwefelwasserstoffsäure ist keine starke Säure. Aus ihrer wässerigen Lösung kann sie durch Kochen oder Auspumpen leicht entfernt werden, was bei den Lösungen der starken gasförmigen Säuren, wie z. B. der Chlorwasserstoffsäure, nicht möglich ist. Auch werden ihre Salze, wie aus der Beschreibung ihrer Darstellung hervorging, durch andere Säuren leicht zersetzt.

Die Messung der elektrischen Leitfähigkeit der wässerigen Schwefelwasserstofflösung ergiebt sehr kleine Werte und lässt schliessen, dass nur ein ganz kleiner Teil des Stoffes in Ionen übergegangen ist, während der grösste Teil als nichtdissociierter Schwefelwasserstoff vorhanden ist. Wenn deshalb Schwefelion und Wasserstoffion in einer Lösung zusammentreffen, so treten sie alsbald bis auf einen ganz geringen Rest zu nicht dissociiertem Schwefelwasserstoff zusammen, und ist dessen Konzentration grösser als der bei Atmosphärendruck löslichen Menge entspricht, so muss das Gas unter Blasenbildung entweichen.

Thatsächlich haben wir also bei der Entwickelung des Gases aus gelöstem Schwefelnatrium und Salzsäure folgenden Vorgang anzunehmen:

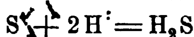


$$Na_2^{\cdot\cdot}, S'' + 2H^{\cdot}, Cl' = 2Na^{\cdot}, Cl' + H_2S$$

oder, da das vorhandenene Natrium- und Chlorion beiderseits unverändert bleibt:

$$S'' + 2H^{\cdot} = H_2S.$$

Theorie der Schwefelwasserstoffentwickelung aus Schwefeleisen. Wie haben wir nun aber die Entwickelung des Gases aus Salzsäure und Schwefeleisen aufzufassen, da letzteres gewöhnlich als unlöslich angesehen wird? Die Antwort ist, dass Schwefeleisen eben nicht unlöslich, wenn auch nur sehr wenig löslich ist. Die Löslichkeit aber genügt, damit sich in der Lösung Schwefelion neben Eisenion bildet. Dann tritt der Vorgang



$$S'' + 2H^{\cdot} = H_2S$$

ein; es löst sich neues Schwefeleisen und diese Vorgänge wiederholen sich so lange, als noch Schwefeleisen und Salzsäure vorhanden sind. Erst wenn die Konzentration des Wasserstoffions sehr klein und die des Eisenions sehr gross geworden ist, tritt ein chemisches Gleichgewicht ein, und die Entwickelung des Schwefelwasserstoffs hört auf.

Wie aus dieser Darlegung ersichtlich ist, hängt die Möglichkeit, aus schwer löslichen Schwefelmetallen Schwefelwasserstoff zu entwickeln, wesentlich von deren Löslichkeit ab. Thatsächlich geben alle leichtlöslichen Schwefelmetalle ohne Ausnahme die Reaktion. Von den scheinbar unlöslichen, thatsächlich nur schwer löslichen Schwefelmetallen werden einige wie Schwefelmangan, Schwefeleisen, Schwefelzink leicht durch Salzsäure zersetzt; sie sind die leichtest löslichen unter diesen. Andere wie Schwefelkupfer, Schwefelsilber, Schwefelquecksilber sind so schwerlöslich, dass der geschilderte Vorgang nur in unmerklich geringem Masse eintritt. Diese Schwefelmetalle werden durch Säuren nicht zersetzt und können bei Gegenwart von Säuren unverändert bestehen.

Analytische Reaktionen des Schwefelwasserstoffs. Auf den gleichen Verhältnissen beruht die Verwendung des Schwefelwasserstoffs in der analytischen Chemie. Ein Vorgang gemäss der Formel



$$FeCl_2 + H_2S = FeS + 2\,HCl,$$

d. h. die Zersetzung des Eisenchlorürs durch Schwefelwasserstoff unter Bildung von Schwefeleisen und Chlorwasserstoff, kann in wässeriger Lösung sich nicht vollziehen, weil ja umgekehrt Salzsäure und Schwefeleisen unter Bildung von Eisenchlorür und Schwefelwasserstoff reagieren. Dagegen kann der entsprechende Vorgang mit Quecksilber



$$HgCl_2 + H_2S = HgS + 2\,HCl$$

allerdings eintreten, denn Schwefelquecksilber wird durch Salzsäure nicht zersetzt. Hat man also in einer Lösung Eisen- und Quecksilbersalze nebeneinander, so kann man durch Einleiten von Schwefelwasserstoffgas das Quecksilber als fast unlösliches Schwefelquecksilber fällen, während das Eisensalz unverändert in der Lösung bleibt, und kann so eine Trennung der beiden Stoffe bewirken.

Ganz entsprechend verhalten sich viele andere Metalle. Da ferner die Schwefelverbindungen meist eine auffällige Farbe: weiss, gelb, rot, braun oder schwarz haben, so kann man oft schon beim blossen Anblick des Niederschlages die Natur vorhandener Metalle erkennen. Hierauf beruht die Anwendung des Schwefelwasserstoffs für analytische Zwecke; die Einzelheiten werden bei der Beschreibung der verschiedenen Metalle mitgeteilt werden.

Nach der S. 282 gegebenen Gleichung



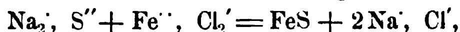
$$S'' + 2H^{\cdot} = H_2S$$

beruht die Zersetzung der Schwefelmetalle von der Art des Schwefeleisens durch Säuren auf der Wirkung vorhandenen Wasserstoffions. Ist solches nicht vorhanden, so macht sich beim Zusammentreffen von Eisenion mit Schwefelion in Lösungen umgekehrt die Schwerlöslichkeit des Schwefeleisens geltend, und es tritt dessen Bildung nach der Formel ein:



$$Fe^{\cdot\cdot} + S'' = FeS.$$

Dies geschieht, wenn man z. B. eine Lösung von Schwefelnatrium mit einer solchen von Eisenchlorür zusammenbringt:



$$Na_2^{\cdot},\ S'' + Fe^{\cdot\cdot},\ Cl_2' = FeS + 2\,Na^{\cdot},\ Cl',$$

und deshalb erhält man unter diesen Umständen einen schwarzen Niederschlag von Schwefeleisen.

D i e j e n i g e n s c h w e r l ö s l i c h e n S c h w e f e l m e t a l l e , w e l c h e s i c h d u r c h S c h w e f e l w a s s e r s t o f f a u s s a u r e r L ö s u n g n i c h t f ä l l e n l a s s e n , l a s s e n s i c h d u r c h S c h w e f e l n a t r i u m (oder ä h n l i c h e l e i c h t l ö s l i c h e S u l f i d e) a u s n e u t r a l e r L ö s u n g f ä l l e n. Auch dieses Verhalten findet in der analytischen Chemie Anwendung.

Schwefelwasserstoff als Reduktionsmittel. An der Luft wird eine wässerige Lösung von Schwefelwasserstoff bald trübe und setzt einen

weissen Niederschlag ab. Die übrigbleibende Flüssigkeit ist reines Wasser. Der Vorgang besteht in einer Oxydation des Schwefelwasserstoffs durch den Sauerstoff der Luft:

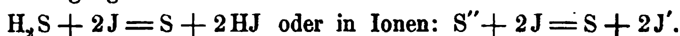


$$2H_2S + O_2 = 2H_2O + 2S.$$

Der Schwefel scheidet sich in sehr feiner Zerteilung aus und hat deshalb die weisse Farbe der Schwefelmilch (S. 263).

Durch diese Verbindungsfähigkeit mit Sauerstoff wirkt der Schwefelwasserstoff als ein Reduktionsmittel, und man wendet ihn zuweilen zum Zwecke der Sauerstoffentziehung an. Ebenso kann man Wasserstoffverbindungen mit Hilfe von Schwefelwasserstoff herstellen.

Darstellung des Jodwasserstoffs. Leitet man z. B. in Wasser, unter welchem sich Jod befindet, Schwefelwasserstoff ein, so findet folgender Vorgang statt:



$$H_2S + 2J = S + 2HJ \text{ oder in Ionen: } S'' + 2J = S + 2J'.$$

Es entsteht also aus Schwefelwasserstoff und Jod Jodwasserstoff und Schwefel. Man kann auf diese Weise eine wässerige Lösung von Jodwasserstoff leicht herstellen.

Umgekehrt reagiert gasförmiger Jodwasserstoff auf Schwefel bei gelindem Erwärmen unter Bildung von Jod und Schwefelwasserstoffgas. Die Ursache dieses Unterschiedes besteht darin, dass im ersten Falle der Jodwasserstoff sich in Wasser auflöst und in seine Ionen übergeht. Die Ionen des Jodwasserstoffs sind viel beständiger als der Jodwasserstoff selbst und bilden sich daher unter den erwähnten Umständen. Im zweiten Falle ist kein Wasser vorhanden, und hier bewirkt die grössere Beständigkeit des Schwefelwasserstoffs gegenüber dem nicht dissociierten Jodwasserstoff die Umkehrung des Vorganges.

Zersetzung des Schwefelwasserstoffs in der Hitze. Schwefelwasserstoff selbst ist auch nicht sehr beständig. Beim Erhitzen im rotglühenden Rohr zerfällt er teilweise in Schwefel und Wasserstoff. Andererseits bildet sich unter gleichen Umständen Schwefelwasserstoff aus den Elementen, so dass wir es hier mit einem chemischen Gleichgewicht nach der Formel



$$H_2 + S \rightleftarrows H_2S$$

zu thun haben.

Verbrennung des Schwefelwasserstoffs. An der Luft verbrennt der Schwefelwasserstoff leicht mit blauer Schwefelflamme. Zündet man das in einem Cylinder enthaltene Gas an, so bekleiden sich dessen Wände mit einem weissen Anflug von Schwefel. Dies rührt daher, dass der Wasserstoff des Schwefelwasserstoffs sich viel schneller mit dem Sauerstoff vereinigt, als der Schwefel. Ist also Luftmangel vorhanden, wie im Innern des Cylinders, so verbrennt nur der Wasserstoff und der Schwefel scheidet sich aus. Auch in diesem Falle ist er wegen seiner feinen Verteilung weiss gefärbt.

Analyse des Schwefelwasserstoffs. Dass der Schwefelwasserstoff Schwefel enthält, wird durch den eben beschriebenen Versuch anschau-

lich gemacht; seinen Wasserstoffgehalt kann man nachweisen, indem man diesen in Wasser überführt.

Zu diesem Zwecke erwärmt man ein Metalloxyd, z. B. Quecksilberoxyd, in einem Strome von trockenem Schwefelwasserstoff. Dann findet folgender Vorgang statt:



$$HgO + H_2S = HgS + H_2O,$$

d. h. es entsteht Schwefelquecksilber und Wasser. Letzteres lässt sich leicht in einer kalten Vorlage auffangen und an seinen Eigenschaften erkennen.

Auch kann man den Schwefelwasserstoff durch Metalle in Wasserstoff überführen. Erwärmt man z. B. fein zerteiltes Kupfer im Schwefelwasserstoffstrome, so findet folgender Vorgang statt:



$$H_2S + Cu = CuS + H_2,$$

d. h. es entsteht Schwefelkupfer und Wasserstoff.

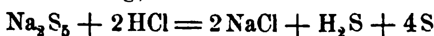
Diese Fähigkeit, den Schwefelwasserstoff unter Bildung von Schwefelmetall zu zersetzen, kommt auch edlen Metallen zu, insbesondere dem Quecksilber und dem Silber. Silberne Geräte schwärzen sich deshalb in Berührung mit schwefelwasserstoffhaltiger Luft. Auch die Dunkelfärbung silberner Löffel, die mit gekochten Eiern oder Eierspeisen in Berührung kommen, beruht auf dem gleichen Vorgange.

Polysulfide. Wenn man Schwefelnatriumlösung mit Schwefel zusammenbringt, so löst sich dieser auf, während die Flüssigkeit sich dunkelgelb färbt. Je nach der Menge des aufgelösten Schwefels kann man Verbindungen von der Formel Na_2S_2 bis Na_2S_5 durch Abdampfen der Lösung krystallisiert erhalten. Die Lösungen selbst verhalten sich ganz ähnlich denen des Natriumsulfids, leiten die Elektrizität und sind deshalb als Salzlösungen aufzufassen. Die Ionen sind einerseits Natrium. $Na^{\cdot}$, andererseits S_2'' bis S_5'', bez. HS_2' bis HS_5'.

Die Verhältnisse sind denen des Jods ähnlich, wo gleichfalls das Ion J' durch Aufnahme von zwei weiteren Verbindungsgewichten Jod in das braune Ion J_3' übergehen kann (S. 242).

Ob sämtliche Ionen S_2'', S_3'', S_4'' und S_5'', bez. HS_2', HS_3', HS_4', HS_5' bestehen, oder nur eines oder einige von ihnen, ist noch nicht festgestellt worden.

Wasserstoffpersulfid. Bei der Einwirkung von Säuren verhalten sich die Lösungen etwas verschieden, je nachdem man Säure stufenweise zufügt, oder sie umgekehrt in überschüssige Säure giesst. Im ersten Falle entweicht Schwefelwasserstoff, und der überschüssige Schwefel scheidet sich als Schwefelmilch ab; dies ist (nur mit Calciumsulfid statt Natriumsulfid) der gewöhnliche Weg, Schwefelmilch darzustellen. Der Vorgang erfolgt nach



$$Na_2S_5 + 2HCl = 2NaCl + H_2S + 4S$$

beim Pentasulfid, und entsprechend bei den niederen Sulfiden.

Setzt man umgekehrt die konzentrierte Lösung des Sulfids zu überschüssiger Salzsäure, so entweicht kein Schwefelwasserstoff, sondern es

scheiden sich ölige Tröpfchen ab, welche zu einer gelben Flüssigkeit zusammenfliessen. Diese hat die Zusammensetzung H_2S_n, wo n zwischen 2 und 5 liegt. Sie heisst Wasserstoffpersulfid und kann als ein Gemenge der Säuren H_2S_2 bis H_2S_5 aufgefasst werden, welche den Salzen Na_2S_2 bis Na_2S_5 entsprechen.

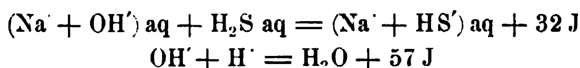
Die Flüssigkeit ist recht unbeständig, indem sie leicht freiwillig in Schwefel und Schwefelwasserstoff zerfällt. Sie zeigt in dieser Beziehung einige Ähnlichkeit mit dem Wasserstoffperoxyd, denn ihre Zersetzung wird durch solche Stoffe befördert, welche eine Gasentwickelung mechanisch erleichtern. Nur insofern liegen Abweichungen vor, als Wasserstoffpersulfid in Wasser nur spärlich löslich ist.

***Thermochemische Daten.** Schwefelwasserstoff bildet sich aus festem rhombischen Schwefel unter Entwickelung von 11 J; bei der Auflösung in Wasser werden weitere 19 J entwickelt, so dass die Bildungswärme des gelösten Schwefelwasserstoffs 30 J ist.

Bei der Bildung des Wasserstoffpersulfids wird das erste S unter Wärmeabsorption von 22 J aufgenommen. In dieser Beziehung ist also eine Ähnlichkeit mit dem Wasserstoffperoxyd vorhanden. Der weitere Schwefel wird ohne merkliche Wärmetönung gelöst.

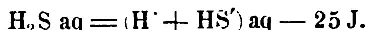
Die Neutralisationswärme mit Natron beträgt für das erste Äquivalent 32 J, für das zweite Null. Daraus geht gleichfalls hervor, dass die Reaktion wesentlich in der Bildung des Salzes NaHS, bez. der Ionen $Na^{\cdot} + HS'$ besteht und dass Schwefelnatrium Na_2S in verdünnter Lösung mit Wasser nach der Gleichung $Na_2S + H_2O = 2Na^{\cdot} + HS' + OH'$ reagiert.

Ferner folgt aus dieser Zahl, das die Bildung der Ionen $H^{\cdot} + HS'$ aus gelöstem Schwefelwasserstoff $32 - 57 = -25$ J ergiebt, also unter starker Wärmeaufnahme (umgekehrt wie beim Fluorwasserstoff) stattfindet. Denn die Gleichungen



$$(Na^{\cdot} + OH')\,aq + H_2S\,aq = (Na^{\cdot} + HS')\,aq + 32\text{ J}$$
$$OH' + H^{\cdot} = H_2O + 57\text{ J}$$

ergeben beim Abziehen der unteren von der oberen unter Fortlassung der gleichen Glieder:



$$H_2S\,aq = (H^{\cdot} + HS')\,aq - 25\text{ J}.$$

D. Schwefeldioxyd und schweflige Säure.

Zusammensetzung. Bei der Verbrennung des Schwefels an der Luft oder im Sauerstoff entsteht ein Gas, welches den wohlbekannten stechenden Geruch des brennenden Schwefels bewirkt und eine Verbindung von Schwefel mit Sauerstoff ist.

Führt man die Verbrennung in einem abgeschlossenen Raume (z. B. im Apparate Fig. 87) aus, so zeigt sich, dass das Volum des

Gases von dem des Sauerstoffs nicht wesentlich verschieden ist[1]. Da der freie Sauerstoff O_2 ist, so muss auch die entstandene Verbindung gleichen Volums zwei Verbindungsgewichte Sauerstoff enthalten.

Das Normalgewicht des Gases ist gleich 64 und etwas darüber, je nach Druck und Temperatur gefunden worden. Es enthält also neben $2 \times 16 = 32$ Sauerstoff 32 oder ein Verbindungsgewicht Schwefel, und seine Formel ist SO_2.

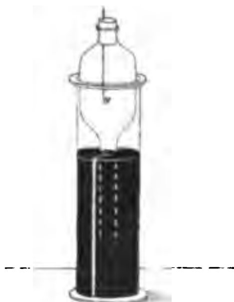


Fig. 87.

Physikalische Eigenschaften. Schwefeldioxyd ist ein Gas, welches schon bei geringen Drucken Abweichungen vom Boyleschen Gesetz in dem Sinne zeigt, dass es bei steigendem Druck sein Volum mehr als dem Drucke proportional vermindert. Auch lässt es sich durch mässige Grade von Druck und Kälte verflüssigen. Bei Atmosphärendruck genügt dazu die Temperatur einer Kältemischung aus Eis und Kochsalz; umgiebt man damit ein Glas und leitet das Gas hinein, so geht es in eine wasserklare, leicht bewegliche Flüssigkeit über. Die Beziehung zwischen Druck und Temperatur ist durch die folgende Tabelle gegeben.

Temperatur	Druck	Temperatur	Druck
— 30°	0·39 Atm.	+ 5°	1·87 Atm.
— 25	0·49	10	2·26
— 20	0·63	15	2·72
— 15	0·80	20	3·24
— 10	1·00	25	3·84
— 5	1·25	30	4·52
0	1·87	40	6·15

Wie man sieht, liegt die Siedetemperatur unter Atmosphärendruck bei — 10°. Die kritischen Grössen sind: Druck 79 Atm., Temperatur 157°.

Flüssiges Schwefeldioxyd wird gegenwärtig in metallenen Cylindern, ähnlich dem flüssigen Chlor, in den Handel gebracht. In Fällen, wo man grosse Mengen des Stoffes braucht, ist die Anwendung solcher „Bomben" sehr bequem.

Verhalten zu Wasser. In Wasser löst sich Schwefeldioxyd ziemlich reichlich auf. Die Löslichkeit folgt bei höheren Temperaturen einigermassen dem Henryschen Gesetz. Bei Zimmertemperatur löst ein Raumteil Wasser rund 50 Raumteile Schwefeldioxyd.

---

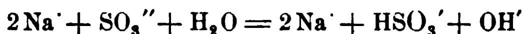
[1] Gewöhnlich ist das Volum etwas kleiner, weil neben der Verbindung SO_2 noch etwas SO_3 entsteht, welches sich mit vorhandenen Spuren von Feuchtigkeit zu einer nichtflüchtigen Verbindung vereinigt.

Die wässerige Lösung riecht stark nach dem Gase; dieses lässt sich durch Kochen vollständig aus der Flüssigkeit vertreiben. Gegen Lackmus zeigt die Lösung die Reaktion einer Säure; sie enthält also Wasserstoffion. Da das Schwefeldioxyd keinen Wasserstoff enthält, so muss die Säure durch die Verbindung desselben mit Wasser entstanden sein und somit die Formel $SO_2 + nH_2O$ haben. Wie gross die Zahl n ist, ergiebt sich nicht aus der Analyse der Flüssigkeit, da diese überschüssiges Wasser enthält. Neutralisiert man aber die Flüssigkeit mit Natron und stellt durch Abdampfen das Natriumsalz der vorhandenen Säure her, so zeigt dieses die Zusammensetzung Na_2SO_3.

Hieraus ist zu schliessen, dass die Säure die Zusammensetzung H_2SO_3 hat und $n = 1$ ist.

Schweflige Säure. Man nennt diese im reinen Zustande nicht, sondern nur in wässeriger Lösung bekannte Säure schweflige Säure. Zuweilen wird auch das Schwefeldioxyd mit diesem Namen bezeichnet, doch mit Unrecht. Vielmehr muss es Schwefligsäureanhydrid genannt werden, weil es aus schwefliger Säure durch Wasserverlust gebildet wird. Wie die Formel vermuten lässt, und wie sich auch aus der Analyse der Salze ergiebt, ist die schweflige Säure eine zweibasische Säure und vermag normale Salze von der Formel M_2SO_3 und saure Salze $MHSO_3$ zu bilden, wo M ein Verbindungsgewicht eines einwertigen Metalles darstellt.

Dissociation der schwefligen Säure. Im Sinne der S. 248 angestellten Betrachtungen ist schweflige Säure eine schwächere Säure, deren zweiter Wasserstoff eine besonders geringe Neigung hat, in den Ionenzustand überzugehen. Dies zeigt sich darin, dass sich die Säure nicht mit Natronlauge und Lackmus titrieren lässt. Noch bevor die äquivalente Menge der Basis zugeführt ist, geht die Farbe langsam und stetig aus rot durch violett in blau über, ohne dass man eine scharfe Grenze angeben kann. Dem entsprechend zeigt auch die wässerige Lösung des neutralen Natriumsalzes, das man durch wiederholte Krystallisationen gereinigt hat, eine alkalische Reaktion. Diese kommt durch die Einwirkung des Wassers auf die Ionen des Salzes zu Stande. Nach der Formel



$$2Na^{\cdot} + SO_3'' + H_2O = 2Na^{\cdot} + HSO_3' + OH'$$

bildet sich auf Kosten des Wassers das Ion der sauren Sulfite HSO_3', wobei daneben Hydroxyl entsteht, welches die charakteristische Bläuung des Lackmusfarbstoffes hervorbringt. Doch erfolgt dieser Vorgang in geringerem Masse, als beim Schwefelwasserstoff (S. 277).

Bleichende Wirkung. Die schweflige Säure und ihre Salze besitzen einige technisch wichtige Eigenschaften. Schweflige Säure bleicht verschiedene organische Farbstoffe und wird deshalb zum Entfärben von Seide und Wolle angewendet. Diese Stoffe vertragen die Bleichung mit Chlor nicht, weil sie dadurch hart und brüchig werden.

Um die Bleichung auszuführen, hängt man die Stoffe in feuchtem Zustande in verschliessbaren Kammern auf und erzeugt in diesen durch Verbrennen von Schwefel das erforderliche Schwefeldioxyd. Ist nach einiger Zeit die Bleichung erfolgt, so muss man die Stoffe sorgfältig auswaschen, um die Umwandlungsprodukte der färbenden Stoffe und die überschüssige schweflige Säure zu entfernen.

* Man kann sich diese Eigenschaft veranschaulichen, wenn man eine Anzahl farbiger Blüten neben brennenden Schwefel stellt und das ganze mit einer Glasglocke überdeckt. Nach kurzer Zeit sind alle Blüten weiss geworden.

* Die Farbe ist indessen nicht vollständig zerstört, wie dies durch Chlor geschieht, sondern lässt sich wieder hervorrufen. Dies geschieht zum Teil von selbst bei längerem Stehen an der Luft; schneller, wenn man die gebleichten Blüten mit verdünnter Schwefelsäure benetzt. Blaue Farben, die durch Säuren in rot verwandelt werden, erscheinen unter solchen Umständen natürlich nicht wieder; an ihrer Stelle tritt rot auf.

Physiologische Wirkungen. Ferner hat schweflige Säure eine starke Wirkung auf pflanzliche Organismen, von den höheren Pflanzen herab bis zu den Schimmelpilzen und ähnlichen Lebewesen. Dies macht sich in unerwünschter Weise dadurch geltend, dass in der Nähe von hüttenmännischen und chemischen Betrieben, in welchen Schwefeldioxyd erzeugt und zum Teil durch die Luft verbreitet wird, das Pflanzenwachstum mehr oder weniger vollständig erlischt. Schon der Schwefelgehalt der Steinkohlen verursacht in Städten ähnliche Wirkungen. Eine nützliche Anwendung findet diese wichtige Eigenschaft der schwefligen Säure bei der Wein- und Bierbereitung zur Fernhaltung von Schimmelpilzen und anderen Organismen, welche schädlich auf diese Flüssigkeiten einwirken würden. Das von alters her gebräuchliche Schwefeln der Weinfässer, d. h. das Verbrennen von Schwefel in ihrem Innern, hat diesen Zweck. Und ebenso werden grosse Mengen von schwefligsauren Salzen in der Bierbrauerei für gleiche Zwecke verwendet.

Gewinnung. Die Herstellung des Schwefeldioxyds und der schwefligsauren Salze oder Sulfite geschieht durch Verbrennen von Schwefel oder von Schwefelmetallen durch den Sauerstoff der Luft. Es bildet sich Schwefeldioxyd, welches entweder als solches verwendet, oder in andere Verbindungen übergeführt wird. Da eine wässerige Lösung von schwefliger Säure, die bei Atmosphärendruck gesättigt ist, nur 10 $^0/_0$ davon enthält, so stellt man lieber durch Einwirkung des Schwefeldioxyds auf kohlensaures Natrium eine konzentrierte Lösung von saurem Natriumsulfit, $NaHSO_3$ dar, welche unter dem Namen Sulfitlauge in den Handel gebracht und für die angegebenen Zwecke verwendet wird. Diese Sulfitlauge ist gleichzeitig das bequemste Mittel zur Herstellung von Schwefeldioxyd für Laboratoriumszwecke. Man braucht nur in eine mit Tropftrichter und Gasentwickelungsrohr versehene Flasche konzentrierte Schwefelsäure zu geben und durch den Trichter Sulfitlauge zutropfen

zu lassen. Es bildet sich das Natriumsalz der Schwefelsäure, während die gleichzeitig entstandene schweflige Säure in Wasser, welches zurückbleibt, und in Schwefeldioxyd, welches entweicht, zerfällt.

Reduktionswirkungen. Die schweflige Säure geht unter Aufnahme von Sauerstoff leicht in eine andere Verbindung über, welche die Zusammensetzung H_2SO_4 hat und den Namen Schwefelsäure führt. Schweflige Säure ist ein Reduktionsmittel, da sie auch im Stande ist, sauerstoffhaltigen Verbindungen den für diese Umwandlung erforderlichen Sauerstoff zu entziehen. Bei Gegenwart von Wasser kann der Sauerstoff aus diesem genommen werden, wenn der Wasserstoff Gelegenheit zu anderweitiger Verbindung findet. Dann wirkt die schweflige Säure nicht Sauerstoff entziehend, sondern Wasserstoff zuführend. Ein Beispiel für diesen letzten Vorgang bietet die Einwirkung der schwefligen Säure auf Jod. Sie erfolgt nach der Formel



$$H_2SO_3 + 2J + H_2O = H_2SO_4 + 2HJ.$$

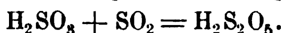
Das Jod geht also in Jodwasserstoff über, und da man (vgl. S. 239) die kleinsten Mengen von freiem Jod mit Hilfe von Stärke erkennen kann, so lässt sich die Reaktion zur massanalytischen Bestimmung des Jods mit schwefliger Säure oder der schwefligen Säure mit Jod benutzen. Man hat das Verfahren früher vielfach angewendet, doch ist es jetzt zu Gunsten bequemerer Methoden verlassen. Die Unbequemlichkeit liegt darin, dass Lösungen von schwefliger Säure, sowohl durch Abdunsten des Gases, wie durch Oxydation an der Luft, ihren Gehalt beständig verändern. Lösungen von schwefligsauren Salzen, die auf Jod ebenso wirken, haben den ersten Nachteil nicht, wohl aber den zweiten. Man kann indessen die freiwillige Oxydation durch den Sauerstoff der Luft fast vollständig aufheben, wenn man der Lösung eine kleine Menge Alkohol, Glycerin, Zucker oder ähnlicher Stoffe zusetzt. Schon $^1/_{10000}$ bis $^1/_{1000}$ des Gewichtes genügt für den Zweck. Der Stoff selbst erleidet keine Veränderung, die Wirkung ist also als eine katalytische zu bezeichnen.

Pyroschweflige Säure. Aus den heissen, konzentrierten Lösungen der sauren Sulfite der Alkalimetalle krystallisieren Salze aus, die nicht die Zusammensetzung saurer Salze haben, da sie keinen Wasserstoff enthalten. Insbesondere entsteht das Kaliumsalz sehr leicht, und zeigt sich nach der Formel $K_2S_2O_5$ zusammengesetzt. Vergleicht man diese Formel mit der der sauren Sulfite, $KHSO_3$, so ergiebt sich, dass das Salz aus diesen unter Verlust der Elemente des Wassers entstanden ist:



$$2KHSO_3 = K_2S_2O_5 + H_2O.$$

Die zugehörige Säure muss demnach die Formel $H_2S_2O_5$ haben. Man kann sie als eine Verbindung von schwefliger Säure mit Schwefeldioxyd auffassen:



$$H_2SO_3 + SO_2 = H_2S_2O_5.$$

Versucht man indessen, diese Säure aus dem Kalisalz herzustellen, so erhält man nur die gewöhnliche schweflige Säure. Die neue Säure

geht somit im Augenblicke ihrer Abscheidung zu schwefliger Säure über, oder, was vielleicht richtiger ist, die schweflige Säure enthält auch kleine Mengen der Säure $H_2S_2O_5$ neben der gewöhnlichen; die verschiedenen Formen setzen sich aber so schnell ineinander um, das sie einzeln nicht untersucht werden können.

Man nennt die Säure $H_2S_2O_5$ pyroschweflige Säure, und ihre Salze Pyrosulfite. Der Name rührt daher, dass man einen ähnlichen Abkömmling der Phosphorsäure aus dieser durch Erhitzen erhalten hat.

* **Thermochemische Verhältnisse.** Die Verbrennung des Schwefels zu gasförmigem Dioxyd entwickelt 297 J, die Auflösung des letzteren in Wasser weitere 32 J, so dass die wässerige Säure die Bildungswärme 329 J hat. Wenn man die Lösung mit einem Äquivalent Natron versetzt, so werden 67 J entwickelt; ein zweites giebt noch 55 J. Daraus geht hervor, dass die Bildung der Ionen $H^{\cdot}$ und HSO_3' aus der nichtdissociierten Säure H_2SO_3 unter Entwickelung von mehr als 13 J stattfindet, da die wässerige Lösung der Säure bereits ein wenig dissociiert ist, also nicht die ganze Wärmemenge erscheint. Die zweite Dissociation $HSO_3' = H^{\cdot} + SO_3''$ scheint dagegen ohne erhebliche Wärmetönung stattzufinden, da die Neutralisationswärme 55 J der normalen 57 J nahe kommt.

E. Schwefeltrioxyd und Schwefelsäure.

Schwefeltrioxyd. Obwohl Schwefeldioxyd nicht die höchste Verbindung von Sauerstoff mit Schwefel ist, so entsteht durch unmittelbare Wechselwirkung d. h. bei der Verbrennung wesentlich nur diese, auch wenn Sauerstoff in grossem Überfluss vorhanden ist. Nur in ganz geringer Menge entsteht gleichzeitig ein höheres Oxyd des Schwefels, das Schwefeltrioxyd SO_3, welches als ein weisser Nebel sich dem gasförmigen Dioxyd beimischt. Auch gelingt es nicht etwa, durch Erhitzen des Dioxyds mit Sauerstoff erhebliche Mengen vom Trioxyd herzustellen. Dies rührt nicht etwa daher, dass das Trioxyd eine unbeständige Verbindung wäre, welche leicht in Dioxyd und Sauerstoff zerfiele; das Umgekehrte ist der Fall. Man muss vielmehr annehmen, dass die Geschwindigkeit, mit welcher Dioxyd und Sauerstoff sich zu Trioxyd vereinigen, auch bei höherer Temperatur äusserst gering ist. — Durch den gleichen Stoff, welcher die Verbindung von Sauerstoff und Wasserstoff (S. 108) beschleunigt, können auch Schwefeldioxyd und Sauerstoff zu schneller Verbindung gebracht werden. Leitet man ein Gemisch der beiden Gase durch ein erhitztes Rohr, das fein zerteiltes Platin enthält, so tritt Verbindung ein. Aus dem Rohre entweicht ein Dampf, welcher an feuchter Luft dicke, weisse Nebel von erstickendem Geruch bildet und welcher sich zu einer farblosen Flüssigkeit von sehr auffallenden Eigenschaften verdichten lässt.

Technische Herstellung. Die Verbindung von Schwefeldioxyd und Sauerstoff zu Trioxyd durch Mitwirkung des Platins ist in neuerer

Zeit technisch durchgeführt worden und beginnt von ausserordentlicher Wichtigkeit zu werden. Anfangs diente sie nur zur Gewinnung des Trioxyds selbst, welches für die Herstellung organischer Farbstoffe ziemlich ausgedehnte Anwendung findet.

Es wurde für diesen Zweck ein Gemenge von Wasserdampf, Schwefeldioxyd und Sauerstoff durch Zersetzung der Schwefelsäure, H_2SO_4, bei hoher Temperatur erzeugt: $2H_2SO_4 = 2H_2O + 2SO_2 + O_2$, das durch Trocknen mit konzentrierter Schwefelsäure von Wasserdampf befreit und dann über erhitztes, feinzerteiltes Platin geleitet wurde. Dort fand die Verbindung zu Trioxyd statt, $2SO_2 + O_2 = 2SO_3$. Dass man nicht das Schwefeldioxyd einfach durch Verbrennung herstellte, geschah, weil die Verunreinigungen dieses Gases das Platin bald unwirksam machten.

In neuester Zeit hat man indessen gelernt, die Reinigung des rohen Schwefeldioxyds so erfolgreich durchzuführen, dass dieser Übelstand vermieden wird. Man gewinnt aus einem Gemenge von Schwefeldioxyd und Luft, wie es durch die Verbrennung schwefelhaltiger Erze erhalten wird, durch die Einwirkung des Platinmetalls unmittelbar beliebige Mengen Schwefeltrioxyd. Die Darstellung lässt sich so wohlfeil durchführen, dass sie zur Gewinnung von Schwefelsäure benutzt wird und das bisher gebräuchliche Verfahren, das alsbald beschrieben werden soll, voraussichtlich bald verdrängen wird.

Eigenschaften. Schwefeltrioxyd ist eine farblose, leichtbewegliche Flüssigkeit, die bei 46° siedet und daher schon bei gewöhnlicher Temperatur einen bedeutenden Dampfdruck hat. In der Kälte erstarrt sie zu einer eisähnlichen, durchsichtigen Masse, die bei 15° schmilzt.

Ausser dieser festen Form ist noch eine andere bekannt, welche sich immer bildet, wenn man das Trioxyd lange aufbewahrt. Sie erscheint als eine undurchsichtig weisse, asbestähnliche Masse, die beim Erhitzen nicht schmilzt, sondern unmittelbar in den Dampfzustand übergeht.

Soweit die unvollkommenen Beobachtungen erkennen lassen, handelt es sich um zwei Formen von verschiedener Beständigkeit, ähnlich wie sie beim Jodchlorid (S. 245) vorkamen. Eine von diesen Formen, die undurchsichtige, ist beständig, die andere unbeständig, und nach der S. 215 gegebenen Regel entsteht die letztere bei der Abscheidung aus dem flüssigen Zustande zuerst.

Von den Verhältnissen, wie sie bei den beiden Formen des Schwefels beobachtet worden waren, unterscheiden sich diese dadurch, dass es hier keinen Übergangspunkt giebt, bei welchem die Beständigkeit zwischen beiden Formen wechselt. Sondern in dem ganzen bekannten Gebiete ist die eine Form beständig, die andere unbeständig. Es muss dann auch erwartet werden, dass die beständigere, undurchsichtige Form des Schwefeltrioxyds den kleineren Dampfdruck hat, und sich aus der anderen unter Wärmeentwickelung bildet. Hierüber fehlen indessen noch die Versuche.

Einwirkung des Wassers. An der Luft bildet das Schwefeltrioxyd dichte weisse Nebel. Dies rührt daher, dass die Dämpfe des leicht flüchtigen Stoffes sich mit Wasser zu sehr schwer flüchtiger Schwefelsäure vereinigen: $SO_3 + H_2O = H_2SO_4$.

Die Schwefelsäure geht demnach sofort in die flüssige Form über und die entstandenen sehr kleinen Tröpfchen der Flüssigkeit bilden den Nebel.

Die grosse Neigung, sich mit Wasser zu vereinigen, macht sich auch beim unmittelbaren Zusammenbringen der Stoffe geltend. Lässt man etwas Trioxyd in Wasser fallen, so entsteht ein Zischen, wie beim Eintauchen von glühendem Eisen. An der Berührungsstelle zwischen Trioxyd und Wasser wird so viel Wärme entwickelt, dass ein Anteil Wasser verdampft wird. Dieser Dampf wird seinerseits durch das übrige Wasser wieder zu Flüssigkeit verdichtet, und diese heftigen Bewegungen bringen das zischende Geräusch hervor.

Auch auf verschiedene andere Stoffe wirkt Schwefeltrioxyd unter Bildung von Verbindungen ein, und findet deshalb in der chemischen Technik mannigfaltige Anwendung. Es wird für diese Zwecke gewöhnlich nicht rein angewendet, sondern in Schwefelsäure gelöst. Diese Lösung führt den Namen rauchende Schwefelsäure. Die 40 % und mehr enthaltenden Lösungen sind bei gewöhnlicher Temperatur fest und werden erst bei gelindem Erwärmen flüssig; sie heissen deshalb Krystallsäure.

Was aus den Lösungen auskrystallisiert, hat die Zusammensetzung $H_2S_2O_7$ gleich $H_2SO_4 + SO_3$. Es ist also eine Verbindung von Schwefelsäure mit Schwefeltrioxyd.

Schwefelsäure. Schweflige Säure, bez. Schwefeldioxyd und Wasser, geht durch den Sauerstoff der Luft langsam in Schwefelsäure über: $2\,H_2SO_3 + O_2 = 2\,H_2SO_4$. Doch erfolgt der Vorgang, obwohl er mit einer bedeutenden Verminderung der gesamten wie der freien Energie verbunden ist, auffallender Weise nur sehr langsam, so langsam in der That, dass man ihn technisch nicht unmittelbar verwerten kann. In früherer Zeit ist daher die Schwefelsäure auch auf anderem Wege hergestellt worden, nämlich durch starkes Erhitzen des Eisenvitriols oder des schwefelsauren Eisens. Der Vorgang ist chemisch nicht ganz einfach, und seine Einzelheiten werden beim Eisen dargelegt werden. Er hat gegenwärtig nur noch geschichtliche Bedeutung, da er nicht mehr angewendet wird.

Das heute noch übliche Verfahren (vgl. S. 292) beruht wieder auf der Oxydation des Schwefeldioxyds oder der schwefligen Säure, doch ist es durch ein bestimmtes Hilfsmittel derart beschleunigt, dass ein ausgiebiges technisches Verfahren daraus geworden ist.

Die Methode hat sich aus Versuchen entwickelt, den Sauerstoff der Luft durch schneller wirkende Oxydationsmittel zu ersetzen. Man verbrannte Schwefel unter Zufügung von Kaliumnitrat oder Salpeter. Der Stoff hat die Formel KNO_3, enthält also reichlich Sauerstoff und giebt diesen leicht ab. Bei diesen Versuchen stellte sich heraus, dass viel

mehr Schwefelsäure entstand, als aus dem Sauerstoff des Salpeters hätte entstehen können. Als Ursache hiervon ergab sich, dass bei Gegenwart der gasförmigen Sauerstoffverbindung des Stickstoffs, welche unter diesen Umständen entstehen, die Oxydation der schwefligen Säure durch den Sauerstoff der Luft sehr viel schneller erfolgt, als für sich.

Technisches Verfahren. Das Verfahren kam somit darauf hinaus, Schwefeldioxyd durch Verbrennung von Schwefel zu erzeugen, dem Gase so viel Luft und Wasserdampf beizumischen, als zur Bildung der Schwefelsäure erforderlich ist, und deren Entstehung durch Zufügung von Stickstoffoxyden genügend zu beschleunigen. Die verschiedenen Stufen, welche das Verfahren durchgemacht hat, können hier nicht geschildert werden; es genügt, die Einrichtung einer gegenwärtigen Schwefelsäurefabrik zu schildern. Das Schwefeldioxyd wird zur Zeit nur zum kleinen Teil aus Schwefel selbst erzeugt; hauptsächlich dienen die Schwefelverbindungen des Eisens dazu, welche in geeigneten Öfen zu Eisenoxyd, welches zurückbleibt, und Schwefeldioxyd, welches entweicht, verbrannt werden. Ferner stellt man grosse Mengen Schwefelsäure aus anderen schwefelhaltigen Erzen dar. Diese werden zur Gewinnung der enthaltenen Metalle „geröstet“, d. h. unter Luftzutritt erhitzt. Ihr Schwefel geht gleichfalls in Schwefeldioxyd über, während die Metalle Oxyde bilden.

Das heisse Gemisch von Schwefeldioxyd und Luft wird zunächst durch eine leere Kammer geführt, in welche sich mitgerissene, feste Teilchen, „Flugstaub“, absetzen.

Dann treten die Gase von unten in einen Turm, der mit säurefesten Steinen ausgesetzt ist, und in welchem ihnen rohe verdünnte Schwefelsäure, wie sie sich bei dem Prozess bildet, entgegenfliesst. Diese Einrichtung bewirkt, dass die heissen Gase sich abkühlen, indem sie das Wasser aus der verdünnten Schwefelsäure zur Verdampfung bringen; diese letztere wird also dabei konzentriert. Gleichzeitig wird der Säure ihr Gehalt an Stickstoffoxyden (s. w. u.) entzogen und diese werden wieder in den Betrieb hineingebracht. Man vermeidet hierdurch nicht nur Verluste an diesen verhältnismässig wertvollen Stoffen, sondern befreit auch die Schwefelsäure von einer Beimischung, welche für ihre spätere Behandlung und Anwendung sehr schädlich wäre.

Die Gase treten aus dem Turm in einige grosse Kammern, die vollständig mit Bleiplatten ausgekleidet sind. (Blei wird von Schwefelsäure verhältnismässig wenig angegriffen.) In diesen werden ihnen noch Wasserdampf und Stickstoffoxyde zugeführt; die Oxydation zur Schwefelsäure tritt ein, und diese fällt in Gestalt eines feinen Regens auf den Boden der Kammer.

Aus der letzten Kammer entweichen ausser dem Stickstoff der verbrauchten Luft noch die vorhandenen Stickstoffoxyde, soweit sie nicht von der verdünnten Säure, die sich in den Kammern gebildet hat, der „Kammersäure“, aufgelöst worden sind. Um sie nicht zu verlieren, führt man diese Gase wieder durch einen zweiten Turm, in welchem ihnen

konzentrierte Schwefelsäure entgegenrieselt. Diese löst die Stickstoffoxyde reichlich und leicht auf, und hält somit das wertvolle Material zurück. Der Luftstickstoff geht in einen grossen Schlot, welcher den Zug durch die ganze Reihe von Apparaten unterhält. Die mit Stickstoffoxyden beladene konzentrierte Schwefelsäure wird in den ersten Turm gebracht, wo sie die Stickstoffoxyde entweichen lässt.

Wirkungen der Stickstoffoxyde. Über die Ursache der Beschleunigung der Schwefelsäurebildung durch die Oxyde des Stickstoffs besteht seit hundert Jahren eine Theorie, nach welcher diese auf der abwechselnden Reduktion dieser Oxyde durch die schweflige Säure und ihrer Wiederoxydation durch den Luftsauerstoff beruht. Die Einzelheiten dieser Theorie könnten erst bei der Beschreibung der Stickstoffoxyde erörtert werden. Wir werden uns hier damit begnügen können, da die Stickstoffoxyde am Anfang und Ende des Vorganges sich in demselben Zustande befinden, und auch nicht verbraucht werden, diese Beschleunigung als eine katalytische zu bezeichnen.

Konzentration der Säure. Die Schwefelsäure, wie sie bei diesem Verfahren gewonnen wird, enthält etwa 65 % Säure und 35 % Wasser. Es ist nötig, so viel Wasser in die Bleikammer in Gestalt von Dampf zu bringen, damit die Bildung der Schwefelsäure schnell und regelmässig stattfindet. Für die meisten weiteren Anwendungen der Schwefelsäure aber muss dieses Wasser wieder entfernt werden.

Dies geschieht zunächst in flachen bleiernen Pfannen, die von oben geheizt werden. Hat die Schwefelsäure einen Gehalt von 80 % angenommen, so beginnt sie das Blei anzugreifen. Sie wird dann weiter in flachen Retorten von Platin eingedampft. Anfangs entweicht fast reines Wasser; bei einem Gehalt von 98·5 % Säure aber hat der Dampf nahezu dieselbe Zusammensetzung wie die Flüssigkeit, und eine weitere Konzentration ist unmöglich. Man füllt diese Säure, bevor sie diesen Gehalt erreicht hat, in grosse gläserne Korbflaschen über, in welchen sie zur Versendung kommt.

Rohe und reine Säure. Die rohe Schwefelsäure ist nicht rein. Sie enthält als hauptsächliche Verunreinigung schwefelsaures Blei oder Bleisulfat. Dieses ist in konzentrierter Schwefelsäure leichter löslich als in verdünnter, und fällt deshalb beim Vermischen der Säure mit Wasser als weisser Niederschlag aus. Ferner ist die Säure oft durch aufgelöste organische Verbindungen aus hineingefallenen Teilchen Stroh oder Holz braun gefärbt. Stickstoffverbindungen von der Darstellung her und Arsenverbindungen aus den angewandten Schwefelmetallen pflegen auch nicht zu fehlen.

Reine Säure erhält man durch Destillation der unreinen. Der Siedepunkt der Schwefelsäure liegt ziemlich hoch, bei 338°.

Die destillierte Säure hat nicht genau die Zusammensetzung H_2SO_4, sondern enthält einige Prozente Wasser. Dies hängt damit zusammen, dass der Dampf der Schwefelsäure kein einheitlicher Stoff, sondern ein

Gemisch von Schwefeltrioxyd SO_3, dem Anhydrid der Schwefelsäure, und Wasserdampf ist. Man ersieht dies zunächst aus der Dampfdichte, welche nicht 98, entsprechend der Formel der Schwefelsäure H_2SO_4 beträgt, sondern nur die Hälfte, entsprechend der Dichte eines Gemisches $H_2O + SO_3$. Ferner aber kann man die Gegenwart der Gemengbestandteile dadurch nachweisen, dass man den Dampf der Schwefelsäure der Diffusion unterwirft. Wenn man z. B. nur den Dampf oberhalb 350° einige Stunden in einem offenen Kolben erhält, so diffundiert der leichtere Wasserdampf schneller fort und im Kolben findet sich nach dem Abkühlen ein Gemenge von Schwefelsäure und Schwefeltrioxyd.

Erinnert man sich der grossen Heftigkeit, mit welcher die Verbindung des Schwefeltrioxyds mit flüssigem Wasser erfolgt, so muss man nach dem Grunde fragen, weshalb diese Stoffe im Dampfzustande sich überhaupt nicht vereinigen. Die Ursache ist darin zu suchen, dass die Schwefelsäure nur in wässeriger Lösung Ionen bilden kann. Im Dampfe sind keine Ionen vorhanden, denn er ist ein Nichtleiter der Elektrizität. Nun erweist sich die Schwefelsäure als eine starke Säure, d. h. sie hat eine grosse Neigung Ionen zu bilden, darum wirkt das Schwefeltrioxyd kräftig auf flüssiges Wasser, in welchem es Schwefelsäureionen bilden kann, und gar nicht auf Wasserdampf, mit welchem dies nicht möglich ist.

Feste Schwefelsäure. Die Schwefelsäure bildet bei niederer Temperatur Krystalle, welche bei 10·5° schmelzen. Enthält die Säure Wasser, so ist der Schmelzpunkt entsprechend dem Wassergehalt niedriger. Auch findet starke Überkaltung statt, so dass man die gewöhnliche, etwas wasserhaltige Schwefelsäure stark abkühlen muss, um die Krystalle zu erhalten.

In der Krystallisation haben wir ein gutes Mittel, die reine Säure H_2SO_4 aus der wasserhaltigen zu gewinnen. Man kühlt ab, bis der grössere Teil krystallisiert ist, giesst den flüssigen Anteil ab, schmilzt die Krystalle, lässt wieder teilweise erstarren und wiederholt dies Reinigungsverfahren, bis der Schmelzpunkt 10·5° erreicht ist und nicht mehr steigt.

Im flüssigen Zustand ist die Schwefelsäure eine dickliche Flüssigkeit von hohem spezifischen Gewicht, 1·838 bei 15°. Sie raucht etwas an der Luft, denn da das konstant siedende Gemisch etwas mehr Wasser enthält, so muss der Dampf der reinen Schwefelsäure überschüssiges Anhydrid enthalten.

Wässerige Schwefelsäure. Bei der Auflösung der Schwefelsäure in Wasser entwickeln sich sehr bedeutende Wärmemengen, so dass unter Umständen die Flüssigkeit ins Sieden geraten kann. Die Ursache ist, dass der Übergang der Schwefelsäure in ihre Ionen mit einer sehr bedeutenden Wärmeentwickelung verbunden ist. Denn die reine Säure H_2SO_4 leitet den Strom fast gar nicht, und erst beim Verdünnen mit Wasser wird aus der Säure ein sehr guter Leiter. Löst man Schwefeltrioxyd in vielem Wasser auf, so entwickeln sich 164 J. Bei der Auflösung der Schwefelsäure H_2SO_4 in vielem Wasser ist die Wärme-

entwickelung 75 J; daraus folgt, dass die Verbindung des Trioxyds mit einem Mol Wasser oder die Reaktion $SO_3 + H_2O = H_2SO_4$ 89 J ergiebt.

Bei der Auflösung nimmt ferner das gemeinsame Volum sehr bedeutend ab. Schichtet man in einer meterlangen Röhre von etwa 1 cm Weite, die an einem Ende zugeschmolzen ist, über konzentrierte Schwefelsäure eine gleich hohe Schicht reinen Wassers und verschliesst sie mit einem Gummistopfen, so kann man durch Umkehren die beiden Flüssigkeiten mischen. Es entwickelt sich dabei so viel Wärme, dass man die Hand mit einem Tuche schützen muss, und die Flüssigkeit nimmt nach dem Erkalten einen um fast 3 cm tieferen Stand ein, als vorher.

Wegen dieser Zusammenziehung besteht zwischen dem Gehalte einer verdünnten Schwefelsäurelösung und der Räumlichkeit, bez. der Dichte keine einfache Beziehung, und man ist auf die Benutzung einer Tabelle angewiesen, wenn man den Gehalt aus der Dichte bestimmen will. Nachstehend ist eine derartige Tabelle angegeben.

Dichte und Gehalt der Schwefelsäure.

d	% H_2SO_4	d	% H_2SO_4
1·000	0·09	1·500	59·70
1·050	7·37	1·550	64·26
1·100	14·35	1·600	68·51
1·150	20·91	1·650	72·82
1·200	27·32	1·700	77·17
1·250	33·43	1·750	81·56
1·300	39·19	1·800	86·90
1·350	44·82	1·810	88·30
1·400	50·11	1·820	90·05
1·450	55·03	1·830	92·10

Ebenso ändern sich alle anderen Eigenschaften der Schwefelsäurelösungen stetig mit dem Gehalt. Von praktischer Anwendung ist insbesondere die Thatsache, dass Schwefelsäurelösungen von geringem Wassergehalt einen sehr kleinen Dampfdruck haben. Schwefelsäure wird daher zum Trocknen von Gasen und mittelbar auch zum Trocknen von anderen Gegenständen angewendet. (Vgl. S. 129.)

Etwas wasserreichere Säuren sind vielfach benutzt worden, um einen bestimmten kleinen Dampfdruck des Wassers herzustellen.

Die Ionen der Schwefelsäure. Die Schwefelsäure kann als zweibasische Säure zwei Arten von Anionen bilden: das einwertige HSO_4' und das zweiwertige SO_4''. Die konzentrierten Lösungen der Säure enthalten vorwiegend das erstere; je weiter die Verdünnung geht, um so mehr spaltet es sich in das zweiwertige Ion und Wasserstoffion.

Anwendungen der Schwefelsäure. Für das Laboratorium wie insbesondere für die Technik ist die Schwefelsäure ein überaus wichtiger Stoff von vielseitigster Anwendung. Man hat mit Recht ihre Bedeutung

für die chemische Industrie mit der Bedeutung des Eisens für die mechanische Industrie verglichen. Die vielfältige Anwendung der Schwefelsäure beruht darauf, dass sie sich in doppelter Richtung zu der Gewinnung von anderen Säuren aus ihren Salzen verwenden lässt. Da man meist nur die Salze der verschiedenen Säuren unmittelbar gewinnt, und aus ihnen die freien Säuren erst darstellen muss, so ist eine hierfür geeignete Substanz von vielseitigster Anwendung.

Die Benutzung der Schwefelsäure für diesen Zweck beruht auf einer Vereinigung mehrerer Umstände. Abgesehen von ihrer Wohlfeilheit ist ihre Eigenschaft als starke, d. h. weitgehend in Ionen dissociierte Säure neben ihrem hohen Siedepunkte hierfür entscheidend.

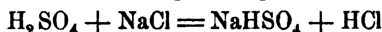
Durch den Vergleich überzeugt man sich allerdings, dass in äquivalenter, d. h. gleich viel Wasserstoff enthaltender Lösung Salzsäure besser leitet, als Schwefelsäure, dass also die erstere stärker dissociiert ist. Aber die etwas geringere Dissociation der Schwefelsäure (vgl. S. 249) wird mehr als ausgeglichen durch ihre geringe Flüchtigkeit. So kommt es, dass man Salzsäure aus Chlornatrium mittels Schwefelsäure herstellt nach der Formel



$$2\,NaCl + H_2SO_4 = Na_2SO_4 + 2\,HCl.$$

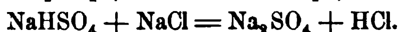
Die Möglichkeit, die stärkere Säure durch eine schwächere aus ihrem Salze zu vertreiben (genauer gesagt zu erzeugen), beruht auf der sehr verschiedenen Flüchtigkeit der beiden Säuren. Wenn Schwefelsäure auf Chlornatrium einwirkt, so wird zunächst nur eine geringe Menge Chlorwasserstoff gebildet und der Vorgang würde stehen bleiben, d. h. es würde ein chemisches Gleichgewicht eintreten, wenn alles bei einander bliebe. Nun entweicht aber schon bei geringem Erwärmen der Chlorwasserstoff gasförmig. Dadurch wird das Gleichgewicht zerstört; es muss neuer Chlorwasserstoff gebildet, also neues Chlornatrium zersetzt werden. Wird auch dieser Chlorwasserstoff entfernt, so geht der Vorgang immer weiter, bis schliesslich alles Chlornatrium zersetzt, bez. alle Schwefelsäure verbraucht ist. (Vgl. S. 212.)

Bei der Zersetzung des Chlornatriums durch Schwefelsäure und ähnlichen Vorgängen kann man deutlich zwei Stufen unterscheiden. Die erste Hälfte der Zersetzung geht immer viel leichter, d. h. bei niedrigerer Temperatur vor sich, als die zweite. Dies liegt an der zweibasischen Natur der Schwefelsäure. Der Vorgang zerfällt in zwei Perioden, welche durch die nachstehenden Gleichungen dargestellt sind:



$$H_2SO_4 + NaCl = NaHSO_4 + HCl$$

und



$$NaHSO_4 + NaCl = Na_2SO_4 + HCl.$$

Wie bei allen mehrbasischen Säuren spaltet sich zunächst und am leichtesten das erste Verbindungsgewicht Wasserstoff ab; die Abspaltung des zweiten erfolgt viel schwieriger. Darum entsteht, wenn auch zwei Mole Chlornatrium vorhanden sind, zunächst gemäss der ersten Gleichung nur saures Natriumsulfat und ein Mol Kochsalz bleibt übrig. Erst nachdem

diese Reaktion wesentlich vorüber ist und bei Anwendung höherer Temperatur läuft der zweite Vorgang, die Zerlegung des Kochsalzes durch saures Natriumsulfat, unter Bildung neutralen Sulfats ab.

Fortsetzung. Auch noch auf einem zweiten Wege dient die Schwefelsäure zur Herstellung freier Säuren aus ihren Salzen. Sie vermag mit einigen Metallen, insbesondere Baryum (Ba) und Blei (Pb) sehr schwer lösliche Salze zu bilden. Bringt man daher das Baryum- oder Bleisalz der betreffenden Säure mit Schwefelsäure in wässeriger Lösung zusammen, so bildet sich Baryum-, bez. Bleisulfat, welche in fester Form ausfallen, während die Säure gelöst bleibt. Auf diese Weise wird z. B. Chlorsäure ($HClO_3$) gewonnen (S. 220).

Analytischer Nachweis. Der gleiche Umstand der Schwerlöslichkeit des Baryumsulfats dient zur Erkennung und Messung der Schwefelsäure und ihrer Salze, allgemein des Ions SO_4''. Jedesmal wenn Baryumion, $Ba^{\cdot\cdot}$, mit dem Ion SO_4'' zusammentrifft, scheidet sich der Niederschlag von Baryumsulfat, $BaSO_4$, aus. Da die Schwefelsäure eine ziemlich starke Säure ist, so wird die geringe Löslichkeit des Baryumsulfats durch vorhandene freie Säuren nicht erheblich vermehrt (S. 282). Man erhält daher die Reaktion auch in sauren Lösungen. Auch giebt es keinen anderen Stoff, durch welchen Baryumsulfat in wässerigen Flüssigkeiten löslich wird. Diese Reaktion ist daher ein sehr sicheres Kennzeichen für die Anwesenheit von SO_4-Ion, und ein Irrtum kann nur dadurch veranlasst werden, dass die der Schwefelsäure sehr ähnliche Selensäure (s. w. u.) einen ähnlichen schwerlöslichen Niederschlag mit Baryumsalzen giebt. Doch wird an entsprechender Stelle der Weg gezeigt werden, einen solchen Irrtum auszuschliessen.

Man kann fragen, ob denn nicht die beiden verschiedenen Ionen HSO_4' und SO_4'' entsprechend der Verschiedenheit ihrer Zusammensetzung auch verschiedene Eigenschaften und Kennzeichen haben. Ersteres ist unzweifelhaft der Fall, doch ist der Nachweis dieser Unterschiede nicht leicht, da er die Kenntnis der Anteile beider Ionen in einer gegebenen Lösung voraussetzt. Wenn diese Aufgabe auch nicht unlösbar ist, so ist sie doch so verwickelt, dass auf sie hier nicht eingegangen werden kann.

Dagegen ist es für die Erkennung und die Bestimmung der Schwefelsäure durch Baryumverbindungen gleichgültig, in welchem Verhältnis die Ionen HSO_4' und SO_4'' in einer Lösung vorhanden sind. Durch die Fällung als Baryumsulfat wird allerdings zuerst nur das SO_4''-Ion entfernt; sowie dies aber geschehen ist, bildet sich aus dem HSO_4'-Ion neues, das wieder gefällt wird, bis praktisch alle Schwefelsäure niedergeschlagen ist. Nur wenn die Konzentration des Wasserstoffions sehr gross, wenn also die Lösung sehr sauer ist, bleibt eine messbare Menge von HSO_4'-Ion unzersetzt und wird nicht gefällt. Daraus ergiebt sich die Regel, dass man die Fällung des Baryumsulfats in nicht zu saurer Lösung vornehmen soll.

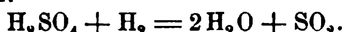
Zersetzungen der Schwefelsäure. Die Schwefelsäure ist ein ziemlich beständiger Stoff. Eine höhere Oxydation erfährt sie nur unter ganz besonderen Umständen durch den elektrischen Strom. Eine Reduktion tritt leichter ein, und man bedient sich solcher Vorgänge gelegentlich zur Herstellung von Schwefeldioxyd. Dies tritt z. B. beim Erhitzen von Schwefelsäure mit Kupfer ein.

Kupfer ist ein zweiwertiges Metall, dessen Sulfat die Formel $CuSO_4$ hat. Beim Erhitzen von Kupfer mit Schwefelsäure erfolgt zunächst die gewöhnliche Verdrängung des Wasserstoffs durch das Metall:



$$Cu + H_2SO_4 = CuSO_4 + H_2.$$

Der Wasserstoff aber wird nicht frei, sondern oxydiert sich auf Kosten des Sauerstoffs von einem zweiten Mol Schwefelsäure; diese wird zu schwefliger Säure reduziert, welche alsbald in Schwefeldioxyd und Wasser zerfällt. In Formeln:



$$H_2SO_4 + H_2 = 2H_2O + SO_2.$$

Man kann die beiden Vorgänge in eine Formel zusammenziehen und erhält:



$$Cu + 2H_2SO_4 = CuSO_4 + 2H_2O + SO_2.$$

Ähnlich wie Kupfer verhält sich Quecksilber und Silber. Beim Zink aber geht die Reduktion noch weiter, unter Umständen bis zur Bildung von Schwefelwasserstoff:



$$5H_2SO_4 + 4Zn = 4ZnSO_4 + 4H_2O + H_2S.$$

Diese Reduktion tritt nur in etwas konzentrierteren Lösungen ein; verdünnte Schwefelsäure reagiert mit Zink unter Wasserstoffentwickelung:



$$Zn + H_2SO_4 = ZnSO_4 + H_2.$$

Pyroschwefelsäure. Die S. 293 erwähnte Verbindung von Schwefelsäure mit Trioxyd $H_2S_2O_7$ ist eine besondere Säure, der man den Namen Pyroschwefelsäure gegeben hat. Denn die Verbindung besteht nicht nur für sich, sondern man kann auch die entsprechenden Salze herstellen, z. B. das Natriumsalz $Na_2S_2O_7$. Man erhält diese Salze durch Erhitzen der sauren Sulfate, z. B.



$$2HNaSO_4 = Na_2S_2O_7 + H_2O.$$

Bei stärkerem Erhitzen verlieren die Salze Schwefeltrioxyd und gehen in normale Sulfate über, z. B.



$$Na_2S_2O_7 = Na_2SO_4 + SO_3.$$

Es muss indessen betont werden, dass in wässeriger Lösung das entsprechende Ion S_2O_7'' nicht bekannt ist. Beim Auflösen gehen die Pyrosulfate unter Aufnahme der Elemente des Wassers in saure Sulfate über:



$$Na_2S_2O_7 + H_2O = 2NaHSO_4,$$

und der Vorgang scheint so schnell zu erfolgen, dass es bisher nicht gelungen ist, einen Unterschied zwischen der Lösung eines Pyrosulfats und der gleich starken des entsprechenden sauren Sulfats zu erkennen. Doch lehren die Erfahrungen an anderen Säuren ähnlicher Zusammen-

setzung Fälle kennen, bei denen Verschiedenheiten zwischen den Ionen der normalen und der Pyrosäuren leicht nachweisbar sind.

* **Thermochemische Verhältnisse.** Die Bildungswärme des flüssigen Schwefeltrioxyds aus den Elementen ist 432 J. Seine Verdampfungswärme ist 49 J; seine Bildungswärme in Dampfgestalt beträgt also 383 J. Da die Bildungswärme des Dioxyds 297 J beträgt, so würde dieses bei der Verbrennung zu Trioxyd 86 J entwickeln. Trotz dieser grossen Wärmemenge erfolgt dieser Vorgang nur sehr langsam und unvollständig und muss durch Katalysatoren (z. B. Platin) beschleunigt werden, um technisch brauchbar zu werden.

In Wasser löst sich das Trioxyd mit grosser Entwickelung von Wärme, 164 J, auf. Schwefelsäure, H_2SO_4, löst sich mit 75 bis 88 J in Wasser auf (die Wärmetönung nimmt auch bei grosser Verdünnung noch messbar zu); die Bildung der Schwefelsäure aus Trioxyd und Wasser entwickelt also rund 85 J.

Die Neutralisationswärme der Schwefelsäure ist verschieden, je nachdem das saure oder neutrale Salz gebildet wird. Setzt man zu einem Mol H_2SO_4 in verdünnter Lösung ein Mol Natron, so dass saures Salz entsteht ($H_2SO_4 + NaOH = NaHSO_4 + H_2O$), so werden 62 J entwickelt; das zweite Mol Natron giebt die bedeutend grössere Wärmeentwickelung 69 J.

Schon aus der grossen Wärmeentwickelung beim Lösen der Schwefelsäure in Wasser ist zu schliessen, dass der Zerfall der Säure in ihre Ionen unter starker Wärmeentwickelung erfolgt. In den bei den Versuchen benutzten halbnormalen Lösungen ist die erste Stufe der Dissociation $H_2SO_4 = H^{\cdot} + HSO_4{}'$ ziemlich vollständig und die zweite $HSO_4{}' = H^{\cdot} + SO_4{}''$ etwa zur Hälfte vorgeschritten. Bei der Einwirkung des ersten Mols Natron wird zunächst die normale Neutralisationswärme 57 J entwickelt; der Überschuss von 5 J rührt daher, dass wegen des Verbrauchs des Wasserstoffions ein weiterer Teil des $HSO_4{}'$-Ions in $H^{\cdot} + SO_4{}''$ zerfällt. Bei der Neutralisation mit dem zweiten Mol Natron wird der Zerfall vollständig, da die neutrale Lösung nur $SO_4{}''$-Ion enthält, und der Überschuss von 12 J über den normalen Wert rührt daher.

Für die genaue Berechnung der Dissociationswärmen fehlt es noch an entsprechenden Untersuchungen. Es kann nur behauptet werden, dass in beiden Stufen die Dissociation bei der Schwefelsäure unter bedeutender Wärmeentwickelung (20 bis 40 J) erfolgt.

F. Andere Sauerstoffsäuren des Schwefels.

Überschwefelsäure. Verdünnte Schwefelsäure entwickelt bei der Elektrolyse an der Kathode Wasserstoff, an der Anode Sauerstoff, und zwar in demselben Verhältnis, in welchem diese Elemente Wasser bilden. Man hat deshalb den Vorgang lange Zeit so aufgefasst, als sei Wasser

der Elektrolyt und die Schwefelsäure hätte nur den Zweck, das Wasser „besser leitend“ zu machen. Abgesehen davon, dass kein Grund bekannt ist, warum die Schwefelsäure das Wasser besser leitend machen sollte, wissen wir jetzt, dass in der Lösung ganz vorwiegend die Ionen der Schwefelsäure, $2H^{\cdot}$ und SO_4'', vorhanden sind und die elektrische Leitung besorgen.

Die Bildung des Wasserstoffs an der Kathode ist hiernach leicht zu verstehen. Die des Sauerstoffs fasst man am einfachsten (wenn auch vielleicht nicht ganz richtig) so auf, dass sich dort das Ion SO_4'' entladet. Da eine chemische Verbindung SO_4 (als Nichtion) nicht besteht, so tritt eine Wechselwirkung mit dem vorhandenen Wasser und der Rückbildung von Schwefelsäure und Entwickelung von Sauerstoff ein:



$$2SO_4 + 2H_2O = 2H_2SO_4 + O_2.$$

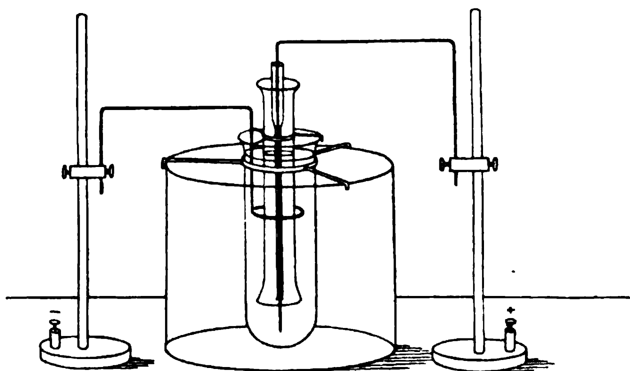


Fig. 88.

Was dieser Auffassung einige Stütze giebt, ist das Verhalten der konzentrierteren Schwefelsäure bei der Elektrolyse. Unterwirft man eine solche von etwa 50 % im abgekühlten Zustande der Einwirkung des elektrischen Stromes, so erscheint nach wie vor der Wasserstoff an der Kathode. An der Anode aber tritt kein Sauerstoff auf, sondern es mischt sich der Schwefelsäure eine neue Verbindung bei, welche besondere Eigenschaften hat und im reinen Zustande sich als eine Säure von der Formel $H_2S_2O_8$ ausweist.

Die Bildung dieses Stoffes, der Überschwefelsäure, erklärt sich folgendermassen. In der konzentrierten Lösung ist die Schwefelsäure wesentlich nach der ersten Stufe in $H^{\cdot}$ und HSO_4' dissociiert. Das Ion HSO_4' wird an der Anode entladen und geht unter Verdoppelung seines Normalgewichts in Überschwefelsäure $H_2S_2O_8$ über. Leichter noch erfolgt die Bildung, wenn man statt der Schwefelsäure eines ihrer sauren Salze elektrolysiert. Diese liefern gleichfalls das Ion HSO_4', z. B.

$NaHSO_4 = Na^{\cdot} + HSO_4{}'$. Insbesondere ist das Kaliumsalz der Überschwefelsäure ziemlich schwer löslich und scheidet sich bei der Elektrolyse des sauren Sulfats bald als krystallinische Masse aus.

Der Versuch wird am besten in dem Apparate Fig. 88 ausgeführt.

Die Überschwefelsäure und ihre Salze gehen leicht in Schwefelsäure, bez. Sulfate unter Sauerstoffverlust über. Sie wirken deshalb als Oxydationsmittel und finden als solche mannigfaltige technische Anwendung. Um ihre oxydierende Wirkung zu zeigen, bringt man sie mit etwas Jodkaliumlösung zusammen. Nach der Formel

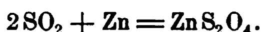


$$K_2S_2O_8 + 2KJ = 2K_2SO_4 + J_2$$

scheidet sich freies Jod aus, das man an der entstehenden braunen Farbe der Lösung leicht erkennt.

Hydroschweflige Säure. Ausser den beschriebenen Säuren bildet der Schwefel mit Sauerstoff und Wasserstoff noch eine grosse Anzahl weiterer Verbindungen, die alle saure Eigenschaften besitzen. Von ihnen sind einige von grösserer technischer und wissenschaftlicher Bedeutung; andere haben noch keine bemerkenswerte Anwendung gefunden.

Zunächst sei als niederste Stufe die hydroschweflige oder unterschweflige[1]) Säure erwähnt. Sie entsteht in Gestalt ihres Zinksalzes bei der Einwirkung von metallischem Zink auf schweflige Säure, welche nach der folgenden Formel stattfindet:



$$2SO_2 + Zn = ZnS_2O_4.$$

Danach würde die (im reinen Zustande unbekannte) freie Säure die Formel $H_2S_2O_4$ haben.

Die auffallendste Eigenschaft der Säure ist ihre schnelle reduzierende Wirkung. Diese kann in Summa natürlich nicht stärker sein, als die des Zinks, das zur Reduktion der schwefligen Säure gedient hat; doch unterscheidet sie sich manchen Stoffen gegenüber vom Zink durch die Geschwindigkeit des Vorgangs. So wird insbesondere gasförmiger Sauerstoff fast augenblicklich von der Lösung aufgenommen, und man bedient sich ihrer deshalb zur massanalytischen Bestimmung des in Wasser oder anderen Flüssigkeiten aufgelösten freien Sauerstoffs. Als Indikator dient dabei der organische Farbstoff Indigo, welcher durch hydroschweflige Säure zu einer farblosen Verbindung reduziert, durch Sauerstoff aber wieder in den ursprünglichen blauen Zustand zurückgebracht wird.

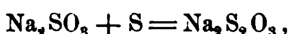
Thioschwefelsäure. Ähnlich wie das Ion $SO_3{}''$ der schwefligen Säure leicht Sauerstoff aufnimmt und in das der Schwefelsäure, $SO_4{}''$, übergeht, so verwandelt es sich bei Berührung mit Schwefel unter Auf-

---

[1]) Da der Name unterschweflige Säure auch für die gleich zu besprechende Thioschwefelsäure benutzt wird, so ist es zweckmässiger, die Bezeichnung hydroschweflige Säure zu behalten, wiewohl sie nicht im Sinne der systematischen Nomenklatur gebildet ist.

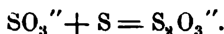
nahme von einem Verbindungsgewicht desselben in das Ion S_2O_3'', welches man das der Thioschwefelsäure nennt. Man kann es als der Schwefelsäure ähnlich konstituiert auffassen, indem man annimmt, dass das aufgenommene Atom Schwefel an „dieselbe Stelle tritt", oder in dieselbe Funktion tritt, wie sie das letzte Atom Sauerstoff in der Schwefelsäure hat. Wenn auch eine solche Auffassung notwendig viel unbestimmtes hat, so drückt sie doch einige experimentelle Thatsachen aus.

Eine sehr auffällige Thatsache ist die Unbeständigkeit der freien Thioschwefelsäure, oder mit anderen Worten die Unverträglichkeit der Ionen S_2O_3'' und $H^{\cdot}$. Wie schon erwähnt, entsteht das Natriumsalz dieser Säure ganz leicht bei der Einwirkung von Schwefel auf Natriumsulfit; man braucht nur eine konzentrierte Lösung davon mit Schwefel zu erwärmen, um alsbald die Reaktion hervorzurufen:



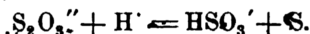
$$Na_2SO_3 + S = Na_2S_2O_3,$$

oder in der Ionen-Schreibart:



$$SO_3'' + S = S_2O_3''.$$

Sowie man aber die Flüssigkeit ansäuert, tritt nach einigen Augenblicken Trübung vom ausgeschiedenen Schwefel und Bildung von schwefliger Säure ein:

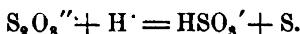


$$S_2O_3'' + H^{\cdot} = HSO_3' + S.$$

Die Reaktion ist ziemlich empfindlich in Bezug auf Wasserstoffion; schon ganz geringe Mengen, wie sie in schwachen Säuren vorliegen, bringen sie hervor. Daher werden völlig klare Lösungen von Natriumthiosulfat nicht nur auf Zusatz einiger Tropfen irgend welcher Säuren bald trüb, sondern sogar die in der Luft vorhandene schwache Kohlensäure (s. w. u.) wirkt in gleichem Sinne. Man kann deshalb solche Lösungen nicht klar erhalten, wenn man der Luft den Zutritt gestattet; wenn auch die Wirkung nur langsam erfolgt, findet man doch nach einiger Zeit — Stunden bis Tagen — die leicht zu erkennende bläulichweiss erscheinende Trübung durch Spuren ausgeschiedenen Schwefels.

* Durch die Gegenwart von Sulfiten wird die Zersetzung zurückgehalten oder ganz verhindert. Je mehr Sulfit vorhanden ist, um so mehr Wasserstoffion darf zugefügt werden, d. h. desto stärker darf die Flüssigkeit angesäuert werden, ohne dass sich Schwefel abscheidet.

* Die Erklärung dieser Verhältnisse ergiebt sich aus der Betrachtung der Reaktionsgleichung zwischen den vorhandenen Ionen, welche lautet:



$$S_2O_3'' + H^{\cdot} = HSO_3' + S.$$

Es bildet sich also das primäre Schwefligsäureion neben Schwefel, und da dieses Ion ziemlich beständig ist, so geht die Reaktion wesentlich im Sinne der Gleichung von links nach rechts vor sich, bis die Konzentration des Wasserstoffions sehr klein geworden ist.

* Wird aber die Konzentration des primären Sulfitions vermehrt, so gehört auch mehr Wasserstoffion dazu, damit das Gleichgewicht besteht, d. h. die Lösung kann eine bestimmte Säuremenge enthalten, ohne dass

Schwefel sich abscheidet. Darauf beruht die schützende Wirkung, welche ein Zusatz von schwefliger Säure oder von Natriumsulfit dem Thiosulfat gegenüber ausübt; die Lösung kann ohne Schwefelabscheidung um so mehr angesäuert werden, je mehr Sulfit in ihr enthalten ist.

* Eine weitere bemerkenswerte Eigenschaft des Vorganges ist die, dass er eine merkliche Zeit braucht. Giesst man verdünnte (etwa 0·1-normale) Lösungen von Natriumthiosulfat und Salzsäure zusammen, so bleibt die Flüssigkeit anfangs ganz klar, und erst nach einer halben Minute tritt eine plötzliche Trübung vom ausgeschiedenen Schwefel ein. Je verdünnter die Flüssigkeit ist, um so länger dauert es; ebenso nimmt mit abnehmender Temperatur die Zeit zu.

* Man darf diese Erscheinung nicht etwa so auffassen, als bliebe die Thioschwefelsäure eine bestimmte Zeit hindurch in der Lösung unverändert und erlitte dann plötzlich Zersetzung. Man muss vielmehr annehmen, dass die Zersetzung sofort beginnt, sowie die Flüssigkeiten sich vermischt haben. Der gebildete Schwefel bleibt aber zunächst gelöst, und erst wenn er eine bestimmte Konzentration erreicht, oder eine bestimmte Zustandsänderung erfahren hat, erfolgt die sichtbare Reaktion der Ausscheidung weisser Schwefeltröpfchen.

* Wie zu erwarten (S. 265), ist der abgeschiedene Schwefel zunächst amorph; doch hat er andere Eigenschaften, als der durch plötzliches Abkühlen bereitete amorphe Schwefel.

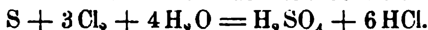
Von den verschiedenen Thiosulfaten ist das des Natriums, $Na_2S_2O_3$, das bekannteste und meist gebrauchte. Es wird in grossen Mengen dargestellt; zum Teil auf die angegebene Weise, zum grössten Teile jedoch aus den Abfällen der Gasfabrikation, auf einem Wege, der hier nicht dargelegt werden soll.

Die Anwendung der Thiosulfate beruht zum Teil auf ihrer später zu erklärenden Lösefähigkeit für Schwermetallsalze, zum Teil darauf, dass es ein Reduktionsmittel ist. Durch Chlor wird es zuerst zu Sulfat plus Schwefel oxydiert:



$$Na_2S_2O_3 + Cl_2 + H_2O = Na_2SO_4 + 2HCl + S;$$

ein Überschuss von Chlor verwandelt auch den Schwefel in Schwefelsäure:

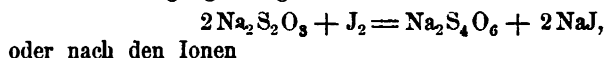


$$S + 3Cl_2 + 4H_2O = H_2SO_4 + 6HCl.$$

Das Salz kann somit eine grosse Menge freies Chlor zerstören, d. h. in Chlorwasserstoff überführen. Man benutzt es daher, um mit Chlor gebleichten Fasern und Geweben den Überschuss des Chlors, welcher zerstörend wirken würde, zu entziehen; von dieser Anwendung hat es den Namen Antichlor.

* Aus Geweben und Gespinsten werden die Oxydationsprodukte des Thiosulfats und ein etwaiger Überschuss durch das notwendige gute Auswaschen entfernt; dagegen pflegt bei der Entchlorung gebleichter Papierfasern ein Überschuss des Salzes zurückzubleiben, und viele Schreibpapiere und Pappen enthalten daher Natriumthiosulfat. Es ist in manchen Fällen wichtig, diesen Umstand zu kennen.

Eine andere Art der Oxydation erleidet das Thiosulfat durch freies Jod. Der Vorgang erfolgt nach dem Schema



$$2\,Na_2S_2O_3 + J_2 = Na_2S_4O_6 + 2\,NaJ,$$

oder nach den Ionen



$$2\,S_2O_3'' + J_2 = S_4O_6'' + 2\,J'.$$

Es entsteht also nicht ein Sulfat, sondern ein neues Salz mit dem zweiwertigen Ion S_4O_6''. Man nennt die entsprechende Säure Tetrathionsäure. Sie wird später im Zusammenhange mit verwandten Stoffen besprochen werden; hier interessiert uns die Umwandlung des Thiosulfats.

Der Vorgang erfolgt überaus schnell und scharf; man kann ihn deshalb zur Grundlage eines schönen massanalytischen Verfahrens machen. Zunächst kann man freies Jod mittels einer titrierten Lösung von Natriumthiosulfat messen. Ferner kann man alle Stoffe, welche aus Jodkalium eine proportionale Menge Jod frei machen, z. B. Chlor oder Brom, messen. Endlich kann man alle Stoffe messen, welche freies Jod binden, indem man sie auf einen bekannten Überschuss von Jod, in Jodkalium gelöst, einwirken lässt und den Rest mit Thiosulfat zurückmisst.

Der Wert des Verfahrens beruht ausser in der Mannigfaltigkeit seiner Anwendungen noch wesentlich in dem Umstande, dass eine wässerige Lösung von Thiosulfat, obwohl sie ein kräftiges Reduktionsmittel ist, durch den freien Sauerstoff der Luft nicht oder vielmehr nur überaus langsam oxydiert wird. Man könnte ja die eben geschilderten Analysen alle mit Natriumsulfit an Stelle des Thiosulfats ausführen, doch liegt hier die Schwierigkeit der grossen Veränderlichkeit dieser Lösung an der Luft vor, welche die Arbeit unbequemer und darum ungenauer macht.

Wie sich aus der Betrachtung der Gleichung $2\,Na_2S_2O_3 + J_2 = Na_2S_4O_6 + 2\,NaJ$ oder $2\,S_2O_3'' + J_2 = S_4O_6'' + 2\,J'$ ergiebt, entstehen oder verschwinden bei der Reaktion zwischen Jod- und Natriumthiosulfat keine Wasserstoff- oder Hydroxylionen. Das heisst, die Flüssigkeit bleibt neutral, wenn sie vorher neutral war, oder sie behält, wenn sie vorher sauer war, ihren Säuregrad bei[1]). Es ist wichtig, auf diesen Umstand zu achten, da er zuweilen analytische Anwendung findet.

Polythionsäuren. Der Schwefel bildet ferner mit Wasserstoff und Sauerstoff eine Reihe zweibasischer Säuren, deren Zusammensetzung eine gewisse Übereinstimmung zeigt und die deshalb mit entsprechenden Namen belegt worden sind. Es sind die folgenden:

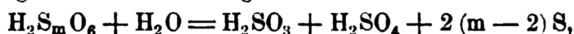
Dithionsäure $H_2S_2O_6$	Tetrathionsäure $H_2S_4O_6$
Trithionsäure $H_2S_3O_6$	Pentathionsäure $H_2S_5O_6$.

Diese Säuren enthalten also auf zwei Wasserstoff und sechs Sauerstoff zwei bis fünf Schwefel. Die letzteren Zahlen sind in ihrem Namen durch die griechischen Zahlwörter zum Ausdruck gebracht.

---

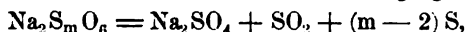
[1] Alkalisch kann die Flüssigkeit nicht sein, da freies Jod neben Alkali nicht bestehen kann.

Sämtliche „Polythionsäuren", wie sie gemeinsam benannt werden, sind leicht zersetzliche Stoffe, die man nur in ihren verdünnten, wässerigen Lösungen und in ihren Salzen, nicht aber im reinen Zustande kennt. Ihre Lösungen zerfallen bei längerem Stehen nach der Gleichung:



$$H_2S_mO_6 + H_2O = H_2SO_3 + H_2SO_4 + 2(m-2)S,$$

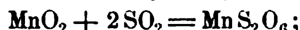
das heisst, sie geben schweflige Säure, Schwefelsäure und Schwefel. Nur die erste, die Dithionsäure, giebt die beiden ersten Stoffe allein und scheidet keinen Schwefel ab. Diese Vorgänge erfolgen sowohl mit den freien, in Wasser gelösten Säuren, wie mit den Salzen. Doch ist ihre Geschwindigkeit bei gewöhnlicher Temperatur nicht gross, im zweiten praktisch Null. Durch passende Erhöhung der Temperatur dagegen kann man die Reaktion in wenigen Augenblicken vollenden. Die Salze gehen dabei in die Sulfate über, während Schwefeldioxyd entweicht und gegebenenfalls Schwefel sich abscheidet. Dies erfolgt gemäss der Formel



$$Na_2S_mO_6 = Na_2SO_4 + SO_2 + (m-2)S,$$

wo als Beispiel das Natriumsalz genommen ist.

Dithionsäure. Die Herstellung dieser Säuren ist von Fall zu Fall verschieden. Dithionsäure, die auch Unterschwefelsäure genannt wird, gewinnt man in Gestalt ihres Mangansalzes, wenn man Schwefeldioxyd in kaltes Wasser leitet, das Manganperoxyd als feines Pulver aufgeschlemmt enthält. Während bei höherer Temperatur hierbei nur Mangansulfat entsteht: $MnO_2 + SO_2 = MnSO_4$, so bildet sich bei niedriger Temperatur und vorsichtiger Einwirkung Mangandithionat nach der Formel



$$MnO_2 + 2SO_2 = MnS_2O_6;$$

das Salz ist in Wasser löslich, und man kann den Fortgang der Reaktion an dem allmählichen Verschwinden des dunkelgrauen Manganperoxyds verfolgen.

Um aus dem Mangansalz die freie Säure zu gewinnen, zersetzt man die Lösung mit Baryumhydroxyd. Es wird dann Manganhydroxyd ausgeschieden, und aus der Lösung kann man durch Eindampfen und Krystallisieren das Baryumsalz der Dithionsäure rein gewinnen[1]). Zerlegt man eine Lösung des Salzes durch verdünnte Schwefelsäure, so fällt schwerlösliches Baryumsulfat nieder (S. 299), und in der Lösung bleibt freie Dithionsäure.

* Wenn, wie in dem vorliegenden Falle, aus gegebenen Stoffen sich verschiedenartige Produkte bilden können, so entstehen in erster Linie die wenigst beständigen. Dieses wichtige und allgemeine Gesetz ist bereits im Falle der Einwirkung des Chlors auf Natronlösungen erörtert worden; hier haben wir ein neues Beispiel dafür. Ohne die Bethätigung

[1]) Bei der Reaktion entsteht immer etwas Sulfat neben dem Dithionat. Bei der Behandlung mit Baryumhydroxyd geht ersteres als schwerlösliches Baryumsulfat in den Niederschlag, und die Lösung enthält reines Dithionat.

dieses Gesetzes würden wir gar keine Gelegenheit haben, unbeständige Verbindungen kennen zu lernen.

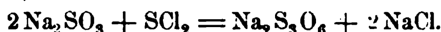
Die wässerige Lösung der Dithionsäure schmeckt und reagiert stark sauer. Versucht man sie durch Eindampfen zu konzentrieren, so beginnt sie bald nach Schwefeldioxyd zu riechen und enthält gleichzeitig Schwefelsäure. Der Zerfall dieser Säure erfolgt nach der Gleichung



$$H_2S_2O_6 + H_2O = H_2SO_3 + H_2SO_4$$

und erfolgt um so schneller, je konzentrierter die Lösung ist. Ein charakteristisches Fällungsreagens für die Dithionsäure, oder besser für das Ion S_2O_6'', ist nicht bekannt, da es lauter lösliche Salze bildet. Seine Erkennung und Bestimmung beruht auf der Umwandlung in schweflige Säure und Schwefelsäure ohne Abscheidung von Schwefel.

Trithionsäure. Man erhält Salze dieser Säure bei verschiedenen Reaktionen, von denen die übersichtlichste die Einwirkung des Schwefeldichlorids (S. 309) auf Natriumsulfit ist:



$$2\,Na_2SO_3 + SCl_2 = Na_2S_3O_6 + 2\,NaCl.$$

Die freie Säure ist auch in verdünnter wässeriger Lösung kaum bekannt, da sie äusserst schnell in schweflige Säure, Schwefelsäure und Schwefel zerfällt:



$$H_2S_3O_6 + H_2O = H_2SO_3 + H_2SO_4 + S.$$

Auch hier haben wir den Fall, dass das Ion S_3O_6'' in neutralen Lösungen, d. h. bei Abwesenheit von Wasserstoffion, ziemlich beständig ist, während es bei Gegenwart von Wasserstoffion alsbald Umsetzung erfährt. Der Grund ist wieder darin zu suchen, dass im letzteren Falle beständigere Stoffe entstehen können, die zu ihrer Bildung Wasserstoffion brauchen.

Tetrathionsäure. Die Entstehung des Natriumsalzes dieser Säure bei der Einwirkung von Jod auf Natriumthiosulfat ist bereits (S. 306) beschrieben worden. Will man die freie Säure herstellen, so bedient man sich des Bleisalzes der Thioschwefelsäure, das man mit der berechneten Menge Jod nach der Gleichung



$$2\,PbS_2O_3 + 2\,J = PbS_4O_6 + PbJ_2$$

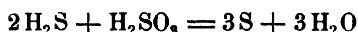
zersetzt. Es entsteht ganz wie bei der entsprechenden Reaktion auf das Natriumsalz, Bleitetrathionat und Bleijodid. Ersteres geht in Lösung, letzteres scheidet sich aus. Aus der filtrierten Lösung fällt man das Blei durch vorsichtigen Zusatz verdünnter Schwefelsäure als schwerlösliches Bleisulfat, während die Tetrathionsäure in Lösung bleibt.

Diese Lösung schmeckt und reagiert stark sauer und ist viel unbeständiger, als die der Dithionsäure. Sie scheidet bald Schwefel ab; gleichzeitig entwickelt sie Schwefeldioxyd und enthält Schwefelsäure. Die Zersetzung erfolgt nach der Gleichung



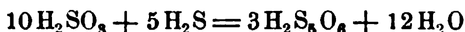
$$H_2S_4O_6 + H_2O = H_2SO_4 + H_2SO_3 + 2\,S.$$

Pentathionsäure erhält man, wenn man Schwefelwasserstoff in eine wässerige Lösung von schwefliger Säure einleitet. Während ein Teil der Stoffe einfach nach der Formel



$$2 H_2S + H_2SO_3 = 3 S + 3 H_2O$$

sich zu Schwefel und Wasser umsetzt, bildet ein anderer Teil nach der Formel



$$10 H_2SO_3 + 5 H_2S = 3 H_2S_5O_6 + 12 H_2O$$

Pentathionsäure und Wasser. Durch Filtrieren kann man einen Teil des Schwefels abscheiden. Ein anderer ist aber in einem so fein verteilten Zustande vorhanden, dass er sich nahezu wie ein gelöster Stoff verhält und insbesondere durch ein Filter nicht zurückgehalten wird. Durch die Herstellung eines Salzes der Pentathionsäure aus dieser Lösung, Umkrystallisieren u. s. w. kann man reine Verbindungen der Pentathionsäure erlangen. Doch soll auf die Schilderung der sehr umständlichen Wege zu diesem Ziele hier nicht eingegangen werden.

Auch die Pentathionsäure ist unbeständig und zerfällt leicht in schweflige Säure, Schwefelsäure und Schwefel.

Lösungen, welche eines der höheren Polythionate enthalten, setzen sich bald so um, dass andere entstehen; so geht z. B. das Trithionat in Dithionat und Tetrathionat über. Die Gleichung ist für die Natriumsalze einfach $2 Na_2S_3O_6 = Na_2S_2O_6 + Na_2S_4O_6$ und ähnlich für die anderen Stoffe. Es ist deshalb sehr schwierig, diese Verbindungen in reinem Zustande zu erlangen.

G. Halogenverbindungen des Schwefels.

Chloride des Schwefels. Leitet man über Schwefel, der in einer Retorte gelinde erwärmt wird, einen Strom von getrocknetem Chlor, so entsteht eine rotbraune Flüssigkeit, welche bei 138° überdestilliert und einen sehr unangenehmen Geruch hat. Sie stellt eine Chlorverbindung des Schwefels dar; ihre Zusammensetzung wird durch die Formel S_2Cl_2 ausgedrückt, und sie wird Schwefelchlorür genannt.

Schwefelchlorür ist ein Lösungsmittel für Schwefel, von welchem es grosse Mengen aufnimmt. Durch Destillation kann man das leichter flüchtige Chlorür von dem schwerflüchtigen Schwefel wieder trennen. An feuchter Luft und allgemein durch Wasser wird das Chlorür zersetzt; das Chlor geht in Chlorwasserstoff über, während der Schwefel teils als solcher sich abscheidet, teils schweflige Säure und Thioschwefelsäure bildet. Das Verhältnis dieser beiden hängt von der Wassermenge ab, und man kann daher den Vorgang nicht durch eine Gleichung mit bestimmten Koeffizienten darstellen.

Das Schwefelchlorür findet technische Anwendung zum Schwefeln des Kautschuks. Letzterer wird durch die Aufnahme von Schwefel elastischer und widerstandsfähiger gegen Temperaturänderungen.

Leitet man in Schwefelchlorür weiteres Chlor, so wird dieses aufgenommen, doch in wechselnden Verhältnissen, die von der Temperatur und dem Drucke abhängen. Aus den Untersuchungen darüber ergeben sich Andeutungen, dass zwei Verbindungen von den Formeln SCl_2 und

SCl_4 entstehen, doch bedürfen diese Untersuchungen der Revision unter dem Gesichtspunkte der Lehre vom chemischen Gleichgewicht, bevor sie zu sicheren Schlüssen verwendet werden können. Die auf die beschriebene Weise entstehenden Stoffe unterscheiden sich dem Ansehen nach kaum vom Schwefelchlorür. Da sie aber Chlor abspalten, macht sich der Geruch dieses Elementes neben dem der Verbindung geltend.

Chloride der Schwefelsäure. Bei der Neutralisation einer Base mit Chlorwasserstoffsäure entsteht das Chlorid des vorhandenen Metalls neben Wasser nach der Formel $MeOH + HCl = MeCl + H_2O$. Man kann den Vorgang formal so auffassen, als würde Hydroxyl durch Chlor ersetzt, und kann fragen, ob nicht auch andere Hydroxylverbindungen eine solche Ersetzung erfahren können.

In der Schwefelsäure kann man nun, wie in allen Sauerstoffsäuren, den Wasserstoff mit Sauerstoff zu Hydroxyl verbunden annehmen, und die Zweckmässigkeit dieser Annahme wird sich daraus ergeben, dass sich thatsächliche Reaktionen dieser Stoffe mit der Annahme in Übereinstimmung befinden.

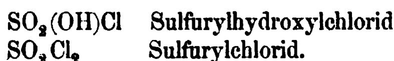
So giebt es in der That Abkömmlinge der Schwefelsäure, welche zu dieser in einem Verhältnis stehen, wie die Metallchloride zu den Metallhydroxyden, und welche daher die Annahme unterstützen, dass in der Schwefelsäure Wasserstoff und Sauerstoff zu Hydroxyl verbunden seien.

* Einen „Beweis“ für diese Annahme bilden jene Verbindungen nicht. Die thatsächliche Erscheinung besteht darin, dass die Elemente O und H im Verhältnis OH austreten und gleichzeitig Cl eintritt. Dass die beiden Elemente, um gleichzeitig austreten zu können, vorher verbunden gewesen sein müssen, darf nicht behauptet werden, denn es giebt zahlreiche Fälle, in denen sich eine solche Annahme nicht durchführen lässt. Diese Annahme hat also nur den Zweck, anzugeben, dass die fragliche Reaktion oft und leicht eintritt.

* Auf derartigen Verhältnissen beruhen alle sogenannten „Konstitutionsformeln“ der Stoffe. Sie sind ein kurzer Ausdruck für thatsächlich beobachtete chemische Reaktionen. Da aber im allgemeinen die letzteren ausser von der chemischen Natur der Stoffe noch von anderen Bedingungen, wie Temperatur, Druck, Anwesenheit anderer Stoffe, abhängen, so lässt sich voraussehen, dass eine bestimmte Konstitutionsformel nur in einem bestimmten Umfange das Verhalten eines gegebenen Stoffes darstellen kann und sich um so mehr als ungenügend erweisen wird, je eingehender und umfassender man das chemische Verhalten des Stoffes kennt.

* Man kann derartige Mannigfaltigkeiten nötigenfalls durch die Annahme mehrfacher Konstitutionsformeln ausdrücken, doch ist dieser Ausweg nur ein Notbehelf. Für die vollständige Darstellung des chemischen Verhaltens würde eine zahlenmässige Kennzeichnung der gegenseitigen Beziehungen aller möglichen Umwandlungsvorgänge des Stoffes nötig sein. Von einem solchen Standpunkte ist die heutige Chemie allerdings noch weit entfernt.

Wenn man die Schwefelsäure als eine Hydroxylverbindung schreibt, so ergiebt sich die Formel $SO_2(OH)_2$. Die Atomgruppe SO_2 nennt man Sulfuryl, und die beiden möglichen Chlorabkömmlinge würden nachstehende Formeln und Namen haben:



$SO_2(OH)Cl$ Sulfurylhydroxylchlorid
SO_2Cl_2 Sulfurylchlorid.

Der erste Name ist als zu lang nicht gebräuchlich; man nennt die erste Verbindung, die noch einen Säurewasserstoff enthält, Chlorsulfonsäure[1]).

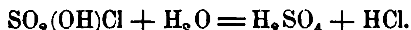
Chlorsulfonsäure gewinnt man aus Schwefeltrioxyd und Chlorwasserstoff, die sich bei gelindem Erwärmen verbinden:



$$SO_3 + HCl = SO_2(OH)Cl.$$

Es entsteht eine farblose Flüssigkeit von der Dichte 1·7, die bei 152° siedet.

An der Luft raucht Chlorsulfonsäure, weil sie sich mit dem Wasserdampf zu schwerflüchtiger Schwefelsäure und Salzsäure umsetzt:



$$SO_2(OH)Cl + H_2O = H_2SO_4 + HCl.$$

Diese Reaktion, die Rückbildung der ursprünglichen Säure aus ihrem Chlorid durch die Einwirkung des Wassers ist eine allgemeine Reaktion der Säurechloride.

* In dieser Beziehung unterscheiden sich die Säurechloride wesentlich von den Metallchloriden, denen sie *formal* ähnlich sind (S. 311). Während Metallhydroxyd und Chlorwasserstoff sich zu Metallchlorid und Wasser umsetzen, setzen sich die Säurechloride umgekehrt mit Wasser zum Hydroxyd neben Salzsäure um. Die Reaktion $RCl + H_2O = R.OH + HCl$ geht also im ersten Falle von links nach rechts, im zweiten Falle von rechts nach links vor sich.

* Erinnert man sich nun, dass kein chemischer Vorgang, grundsätzlich gesprochen, vollständig verlaufen kann, so wird man sagen, dass beide Fälle sich wesentlich dadurch unterscheiden, dass die eine oder die andere Seite der Reaktionsgleichung stark vorwiegt. Oder, wie man in Bezug auf die Darlegungen von S. 254 sagen kann, die Säurechloride erfahren mit Wasser eine nahezu vollständige *Hydrolyse*.

* Während die bisherigen Betrachtungen die Reaktionen der betrachteten Stoffe mit wenig Wasser zum Gegenstande hatten, müssen die Vorgänge bei der Auflösung in viel Wasser noch besonders betrachtet werden. Unter diesen Umständen kann Ionenbildung eintreten, *und es finden allgemein die Reaktionen statt, bei denen besonders beständige Ionen entstehen.* Zu diesen ist in erster Linie das Chlorion zu rechnen.

---

[1]) Der Name rührt daher, dass man in der organischen Chemie zahlreiche Abkömmlinge der Schwefelsäure von der Formel $R.SO_2OH$ kennt (wo R ein zusammengesetztes „Radikal" ist), welche man Sulfonsäuren nennt.

Bei der Zersetzung der Chlorsulfonsäure mit viel Wasser tritt der Vorgang ein:



$$SO_2(OH)Cl + H_2O = 2H^{\cdot},\ SO_4'' + H^{\cdot},\ Cl' = SO_4'' + Cl' + 3H^{\cdot},$$

d. h. es bilden sich die Ionen der Schwefelsäure und Salzsäure. Da diese beiden Säuren sehr weitgehend in Ionen zerfallen, d. h. sehr beständige Ionen bilden, so findet die Reaktion praktisch vollständig statt.

Die Fähigkeit der dem Chlorid entsprechenden Säure, beständige Ionen zu bilden, wird also die Zersetzlichkeit des Chlorids durch Wasser erhöhen.

Man wird diesen Betrachtungen gemäss es für möglich halten müssen, dass es Hydroxyde giebt, die so zwischen Säuren und Basen stehen, dass beide Seiten der Reaktionsgleichung sich einigermassen die Wage halten. Sie werden also in gewissen Beziehungen sich wie Säuren, in anderen wie Basen verhalten. Es wird sich bald Gelegenheit finden, auf solche Stoffe hinzuweisen.

Das zweite Chlorid der Schwefelsäure, das Sulfurylchlorid SO_2Cl_2, entsteht durch unmittelbare Verbindung von Schwefeldioxyd mit Chlor. Der Vorgang erfolgt nicht sehr schnell, wird aber durch die Gegenwart von etwas Kampfer (einer organischen Verbindung) katalytisch sehr beschleunigt. Man erhält es als eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit von 1·67 Dichte und 69° Siedepunkt. Dass Sulfurylchlorid so viel niedriger siedet, als Chlorsulfonsäure, ist ein Beispiel der allgemeinen Regelmässigkeit, nach welcher der Siedepunkt der Chlorverbindungen immer erheblich tiefer liegt, als der der entsprechenden Hydroxylverbindungen. Dasselbe ergiebt sich beim Vergleich von Chlorsulfonsäure (152°) mit Schwefelsäure (340°).

An der Luft raucht Sulfurylchlorid nur wenig, weil es mit Wasser viel langsamer reagiert, als Chlorsulfonsäure. Wenig Wasser giebt diese Verbindung: $SO_2Cl_2 + H_2O = SO_2(OH)Cl + HCl$; viel Wasser giebt Schwefelsäure und Salzsäure: $SO_2Cl_2 + 2H_2O = H_2SO_4 + 2HCl$.

* Da die Zersetzung des Sulfurylchlorids durch viel Wasser viel langsamer stattfindet, als die der Chlorsulfonsäure, so hat es den Anschein, als wenn ersteres unmittelbar in Schwefelsäure und Wasser überginge, ohne durch die Zwischenstufe der Chlorsulfonsäure gegangen zu sein. Denn die entstehende Chlorsulfonsäure zersetzt sich so schnell weiter, dass während der Reaktion zu keiner Zeit eine erhebliche Menge davon nachweisbar ist.

* Ähnliche Verhältnisse treten vielfach auf. Man wird also in allen Fällen, wo vorhandene Zwischenstufen anscheinend übersprungen werden, die Möglichkeit ins Auge fassen müssen, dass sie durch ähnliche Verschiedenheiten der Reaktionsgeschwindigkeit sich der Beobachtung entziehen.

Ausser den beiden Chloriden der Schwefelsäure ist noch eines der Pyroschwefelsäure, das Pyrosulfurylchlorid $S_2O_5Cl_2$, bekannt. Man erhält es durch Wasserentziehung (mittels Phosphorpentoxyd) aus der Chlor-

sulfonsäure: $2 SO_2(OH)Cl - H_2O = S_2O_5Cl_2$. Es ist eine der Chlorsulfonsäure ähnliche, nur zähere und dichtere Flüssigkeit (Dichte 1·82), deren Siedepunkt bei 142° liegt, und deren Dampf beim Erhitzen in Schwefeltrioxyd, Schwefeldioxyd und Chlor zerfällt.

Mit Wasser reagiert das Pyrosulfurylchlorid ebenso wie die anderen Chloride der Schwefelsäure; die Reaktion erscheint nicht so heftig, wie die der Chlorsulfonsäure, weil sie langsamer von statten geht.

H. Verbindungsgewicht des Schwefels.

Zur Bestimmung dieses wichtigen Verbindungsgewichtes haben sehr verschiedene Methoden Anwendung gefunden, da der Schwefel eine grosse Zahl beständiger und genau analysierbarer Verbindungen bildet. Die genaueste Zahl ist von Stas erhalten worden, indem er das Verhältnis bestimmte, in welchem sich Silber und Schwefel zu Schwefelsilber vereinigen. Indem er andererseits die Menge des Silbers, die aus einer gewogenen Menge Silbersulfat erhalten werden kann, ermittelte, hatte er die Daten zur unabhängigen Berechnung der gesuchten Zahl.

Es wurden z. B. aus 59·4225 Silber durch Erhitzen im Schwefeldampf 68·2482 Schwefelsilber erhalten; beide Gewichte stehen im Verhältnis 1 : 1·1485. Ferner ergab 81·023 g Silbersulfat 56·071 g Silber, als es durch Erhitzen in einem Wasserstoffstrome gemäss der Formel $Ag_2SO_4 + H_2 = H_2SO_4 + 2 Ag$ in dieses verwandelt wurde. Da das Verhältnis zwischen Silber und Schwefel im Schwefelsilber Ag_2S dasselbe ist, wie im Silbersulfat, so entsprechen der gefundenen Silbermenge 64·3985 Silber plus Schwefel, oder 8·3275 Schwefel, und der Rest 16·6245 ist Sauerstoff. Da im Silbersulfat vier Verbindungsgewichte Sauerstoff auf eines Schwefel vorhanden sind, so ergiebt sich die Proportion $4 \times 16 : x = 16{\cdot}6245 : 8{\cdot}3275$ und $x = 32{\cdot}06$. Der Mittelwert aller derartiger Bestimmungen hat die gleiche Zahl ergeben: $S = 32{\cdot}06$.

Dreizehntes Kapitel.

Selen und Tellur.

Allgemeines. Ähnlich der Triade Chlor, Brom, Jod bilden die Elemente der Schwefelgruppe gleichfalls eine Dreiheit ähnlicher Stoffe mit Eigenschaften, die nach dem wachsenden Verbindungsgewicht abgestuft sind. Die Analogie der Verbindungsgewichte ergiebt sich zunächst aus der nachstehenden Zusammenstellung:

Chlor	35·45	Schwefel	32·06
Brom	79·96	Selen	79·1
Jod	126·86	Tellur	127·3

Wie man sieht, fallen die Verbindungsgewichte entsprechender Elemente aus beiden Gruppen sehr nahe zusammen; während aber Schwefel und Selen etwas kleinere Werte haben als Chlor und Brom, ist bei Jod und Tellur das Verhältnis umgekehrt.

Auch darin zeigt sich eine Ähnlichkeit der beiden Gruppen, dass ihre ersten Elemente Chlor und Schwefel in der Natur ausserordentlich verbreitet vorkommen, während die beiden anderen Paare verhältnismässig spärlich anzutreffen sind. Weitere Ähnlichkeiten werden bei der Beschreibung des Selens und Tellurs hervortreten.

Selen ist im Jahre 1817 von Berzelius in dem Schlamme einer Schwefelsäurefabrik zu Gripsholm entdeckt worden. Es ist ein Element, welches ähnlich dem Schwefel in verschiedenen allotropen Formen erscheinen kann. Aus wässeriger Lösung gefällt, tritt es als ein roter amorpher Stoff auf, der bei grosser Verdünnung im kolloidalen Zustande erhalten wird, d. h. scheinbar gelöst ist und durch das Filter geht.

Aus konzentrierterer Lösung erhält man das Selen als einen lebhaft roten Niederschlag, der schon unter dem Einfluss der Siedehitze des Wassers sich zu einer schwarzroten, dichten Masse zusammenballt. Bei 217° schmilzt das Selen zu einer dunklen, zähen Flüssigkeit, die beim schnellen Abkühlen zu einer amorphen Masse von muscheligem Bruch und schwarzroter Farbe erstarrt. Hält man dies amorphe Selen längere Zeit bei einer Temperatur von 100° bis 150°, so wird es krystallinisch, grau und etwas metallglänzend. Bei 650° siedet es.

Während amorphes Selen den elektrischen Strom nicht messbar leitet, besitzt das krystallinische diese Eigenschaft.

* Hierbei macht sich die besondere Eigentümlichkeit geltend, dass die elektrische Leitfähigkeit des krystallisierten Selens von der Beleuchtung abhängig ist, die es erfährt. Seine Leitfähigkeit ist um so grösser, je stärker das Licht ist, welches es empfängt. Diese Änderungen treten in ausserordentlich kurzer Zeit beim Wechsel der Lichtstärke ein. Worauf diese Eigentümlichkeit beruht, ist noch nicht ausgemacht. Doch scheint, dass Spuren fremder Stoffe, insbesondere von Selenverbindungen schwerer Metalle, die dem Selen beigemischt sind, eine grosse Rolle spielen. Auch gelingt es nicht, lichtempfindlichen Selenpräparaten ihre Lichtempfindlichkeit dauernd zu erhalten. Dadurch werden die technischen Anwendungen, zu welchen diese Eigenschaft sehr einladet, zur Zeit stark eingeschränkt.

In seinen Verbindungen ähnelt das Selen sehr dem Schwefel, indem der Selenwasserstoff, die selenige Säure und die Selensäure nicht nur ebenso zusammengesetzt sind, wie die entsprechenden Schwefelverbindungen, sondern sich auch zum Teil ähnlich verhalten. Aus der besonderen Beschreibung der einzelnen Stoffe werden diese Ähnlichkeiten und Unterschiede hervorgehen. Das Verbindungsgewicht des Selens ist Se = 79·1.

Selenwasserstoff H_2Se. Selenwasserstoff ist ein farbloses Gas von sehr unangenehmem, an faulen Rettig erinnernden Geruch. Es ist sehr giftig und beansprucht besondere Vorsicht bei der Handhabung. In Wasser löst sich das Gas leicht und reichlich auf. Die Lösung reagiert schwach sauer und scheidet bei der Berührung mit Luft schnell rotes Selen ab, indem sich der Wasserstoff des Selenwasserstoffs mit dem Sauerstoff der Luft zu Wasser verbindet: $2\,H_2Se + O_2 = 2\,H_2O + 2\,Se$.

Der Selenwasserstoff ist die Wasserstoffsäure des Selens in demselben Sinne, in welchem Schwefelwasserstoff die des Schwefels ist. Die Salze der Selenwasserstoffsäure sind die Selenmetalle. Wegen der zwei Verbindungsgewichte Wasserstoff ist die Selenwasserstoffsäure zweibasisch und ihre Salze enthalten daher entweder zwei Verbindungsgewichte eines einwertigen Metalls oder ein Verbindungsgewicht eines zweiwertigen Metalls u. s. w. Durch Einwirkung stärkerer Säuren auf Selenmetalle kann man Selenwasserstoff erhalten. Man verfährt gewöhnlich so, dass man Eisenselenür oder Seleneisen, FeSe, durch Erhitzen von Selen mit Eisenfeilicht herstellt und dieses mit Salzsäure behandelt. Ganz ähnlich wie bei der Herstellung des Schwefelwasserstoffs (S. 178) bildet sich Eisenchlorür und Selenwasserstoff nach der Formel



$$FeSe + 2\,HCl = H_2Se + FeCl_2.$$

Mit den Lösungen der verschiedenen Schwermetalle giebt Selenwasserstoff rot- oder dunkelgefärbte Niederschläge der entsprechenden Selenverbindungen. Die Verbindungen des Selens mit Natrium und ähnlichen Metallen sind dagegen in Wasser leicht löslich. An der Luft erfahren sie eine ähnliche Zersetzung wie Selenwasserstoff, so dass ihre Lösungen nach einiger Zeit einen roten Niederschlag von elementarem Selen absetzen. Man bedient sich dieser Erscheinung zur Gewinnung bez. Reinigung des Selens, indem man das Rohmaterial mit Natriumhydroxyd (oder dem ähnlich wirkenden Natriumkarbonat) schmilzt und die filtrierte Lösung der Schmelze in flachen Gefässen der Luft aussetzt.

Die oben erwähnte Giftwirkung des Selenwasserstoffs beruht wesentlich auf seiner leichten Zersetzung durch den Sauerstoff. Dadurch scheidet sich in den Geweben Selen in fein zerteilter Form ab, welches chemische wie mechanische Reizwirkungen ausübt.

Isomorphie. Das durch den Einfluss des Luftsauerstoffs auf lösliche Selenmetalle sich ausscheidende Selen ist krystallisiert und zeigt bei genauerer Untersuchung die gleichen Krystallformen, wie der monokline (prismatische) Schwefel, der sich aus dem Schmelzflusse ausscheidet. Ferner ist in gewissen natürlichen Schwefelarten Selen als solches enthalten; es ist mit dem Schwefel gleichförmig gemischt oder verbunden und erteilt ihm eine dunklere, rötliche Farbe. Endlich giebt es eine grosse Zahl von entsprechenden Verbindungen der beiden Elemente, welche gleiche Krystallformen haben und fähig sind, gleichteilige „Mischkrystalle“ zu bilden, d. h. solche, deren Zusammensetzung nicht durch

die stöchiometrischen Gesetze geregelt ist, sondern wie die der Lösungen innerhalb bestimmter Grenzen jedes Verhältnis aufweisen kann.

Man fasst diese Thatsachen unter dem Begriff der **Isomorphie** (Gleichgestaltigkeit) zusammen. Man nennt zwei Stoffe zunächst isomorph, wenn sie übereinstimmende Krystallform haben und Mischkrystalle bilden können. So sind Schwefel und Selen in solchem Sinne isomorph, was ihre monoklinen Formen anlangt, denn beide Elemente krystallisieren nicht nur für sich in übereinstimmenden Gestalten, sondern wenn sie gemeinsam die feste Form annehmen, so bilden sie Mischkrystalle von einer wechselnden Zusammensetzung, die wesentlich durch das Mengenverhältnis der beiden Elemente in der Mutterlauge bedingt ist.

Wenn einer von zwei isomorphen Stoffen die Fähigkeit hat, in verschiedenen Formen zu krystallisieren, so kommt oft dem anderen Stoff die gleiche Fähigkeit zu, und die verschiedenen Formen sind paarweise übereinstimmend. So wird man erwarten können, dass es auch eine rhombische Form des Selens geben wird, entsprechend der rhombischen Form des Schwefels, denn in vielen anderen Fällen findet eine solche Beziehung statt. Nun ist eine solche Form des Selens zwar nicht bekannt, wohl aber finden sich in der Natur rhombische Schwefelkrystalle, welche mehr oder weniger Selen enthalten. Das Selen ist also fähig, mit dem rhombischen Schwefel Mischkrystalle zu bilden, und man darf daraus mit Wahrscheinlichkeit schliessen, dass eine rhombische Form des Selens existiert, wenn sie vielleicht auch unter den bisher versuchten Bedingungen so wenig beständig ist, dass man sie noch nicht hat beobachten können.

Solche Elemente, welche im freien Zustande miteinander isomorph sind, haben nun weiter die Eigentümlichkeit, dass auch ihre entsprechenden Verbindungen mit anderen Elementen isomorph zu sein pflegen. So haben beispielsweise fast alle Salze der Schwefelsäure die gleichen Krystallformen, wie die entsprechenden (d. h. die gleichen Metalle enthaltenden und nach übereinstimmender Formel zusammengesetzten) Salze der Selensäure. Solche Beziehungen sind vielfach vorhanden, und sie treten zuweilen auch in Fällen auf, wo eine Isomorphie der Elemente nicht bekannt ist. Hieraus hat sich ein weiterer Begriff der Isomorphie entwickelt, und man nennt **isomorph im weiteren Sinne** auch solche Elemente, welche, ohne selbst isomorph zu sein, isomorphe Verbindungen von übereinstimmender Zusammensetzung bilden. Auch für diese Art Isomorphie werden später mehrfache Beispiele anzuführen sein.

Da Isomorphie und übereinstimmende Zusammensetzung miteinander gleichzeitig auftreten, kann man in zweifelhaften Fällen die Thatsache der Isomorphie dazu benutzen, um Anhaltspunkte für die Formulierung der Verbindungen neuer Elemente, d. h. für die Wahl des zweckmässigsten Verbindungsgewichtes unter den möglichen Multiplen (S. 148) zu gewinnen. Namentlich in früherer Zeit haben die Isomorphieverhältnisse grosse Dienste in dieser Richtung geleistet.

* Bei der Ziehung solcher Schlüsse hat man sich indessen sorgfältig von der Wirklichkeit der Isomorphiebeziehung zu überzeugen. Übereinstimmung des Krystallsystems und die Möglichkeit, die Formen der beiden Stoffe durch die gleichen krystallographischen Konstanten innerhalb der Versuchsfehler auszudrücken, genügt hierzu nicht, da zufällige Übereinstimmungen auf solche Weise nicht ausgeschlossen werden können. Ein sicheres Kennzeichen wirklicher Isomorphie liegt vor, wenn sich mit der Übereinstimmung der Form die Fähigkeit nachweisen lässt, Mischkrystalle zu bilden.

Selenige Säure. Wenn man Selen an der Luft oder in reinem Sauerstoff erhitzt, so fängt es Feuer und verbrennt mit blauweisser Flamme zu Selendioxyd, SeO_2. Diese Verbindung ist bei gewöhnlicher Temperatur nicht wie Schwefeldioxyd ein Gas, sondern ein fester, krystallinischer Stoff. Erst beim Erhitzen verflüchtigt sich dieser ohne zu schmelzen, indem er sich in einen Dampf von der Farbe des Chlors verwandelt.

Selendioxyd entsteht ferner, wenn man Selen mit irgend welchen Oxydationsmitteln behandelt. Gewöhnlich gewinnt man es durch Erhitzen von Selen mit Salpetersäure, Abdampfen zur Trockne und Sublimation des Rückstandes.

In Wasser löst sich Selendioxyd zu einer sauer reagierenden Flüssigkeit auf, welche selenige Säure H_2SeO_3 enthält. Durch Abdampfen kann man diese Verbindung in durchsichtigen Krystallen gewinnen, die beim Erhitzen unter Wasserverlust in Selendioxyd übergehen.

Die selenige Säure ist kein Reduktionsmittel wie die schweflige Säure. Sie verliert umgekehrt ziemlich leicht ihren Sauerstoff und scheidet elementares Selen ab. So wird sie beispielsweise schon durch die organische Substanz reduziert, welche im Staub der Luft vorzukommen pflegt, und daher sind die Mündungen der Gefässe, in denen selenige Säure aufbewahrt wird, gewöhnlich mit einer Kruste von rotem Selen überzogen, und die Präparate selbst nehmen im Laufe der Zeit eine rötliche Färbung an.

Sehr leicht und glatt erfolgt die Reduktion der selenigen Säure zu Selen durch schweflige Säure nach der Formel $H_2SeO_3 + 2H_2SO_3 = Se + 2H_2SO_4 + H_2O$. Das Selen scheidet sich zuerst im kolloidalen Zustande aus, indem sich eine rotgefärbte, durchsichtige Flüssigkeit bildet. Nach längerem Stehen, schnell in der Hitze sondert sich das Selen als braunroter Niederschlag ab. Man kann sich dieser Erscheinung zur Erkennung der selenigen Säure und ihrer Salze bedienen.

Selensäure. Um die selenige Säure in die höchste Oxydationsstufe des Selens, die Selensäure überzuführen, bedarf es kräftiger Oxydationsmittel. Man erhält das Natriumsalz, wenn man selenigsaures Natrium mit salpetersaurem Natrium schmilzt. Das letztere Salz giebt ein Verbindungsgewicht Sauerstoff ab, durch welches das erstere oxydiert wird: $Na_2SeO_3 + O = Na_2SeO_4$.

Die freie Säure erhält man am einfachsten durch Behandeln von selenigsaurem Silber mit Brom. Es bildet sich Bromsilber und Selensäure nach der Gleichung $Ag_2SeO_3 + H_2O + Br_2 = H_2SeO_4 + 2AgBr$. Man übergiesst, um diese Reaktion auszuführen, das Silbersalz mit Wasser und fügt unter Umschütteln so lange Brom hinzu, als dessen Farbe verschwindet.

Die wässerige Lösung der Selensäure lässt sich durch Eindampfen konzentrieren und man erhält schliesslich eine dickliche Flüssigkeit von der Dichte 2·6 und dem allgemeinen Aussehen der konzentrierten Schwefelsäure. Die reine Säure erstarrt zu Krystallen, die bei 58° schmelzen; der Schmelzpunkt wird durch ganz geringe Wassermengen stark erniedrigt. Auch ein bei 25° schmelzendes krystallinisches Hydrat $H_2SeO_4 + H_2O$ ist bekannt.

Von der Schwefelsäure unterscheidet sich die Selensäure durch ihre starken Oxydationswirkungen; sie löst leicht edle Metalle auf und entwickelt mit Salzsäure Chlor, in dem sie in selenige Säure übergeht: $H_2SeO_4 + 2HCl = H_2SeO_3 + Cl_2 + H_2O$. Die Salze der Selensäure sind isomorph (S 316) mit denen der Schwefelsäure und zeigen auch ähnliche Löslichkeitsverhältnisse. Insbesondere ist ihr Baryumsalz ebenso schwer löslich wie das Baryumsulfat, und man kann daher die Salze beider Säuren leicht miteinander verwechseln. Um Selensäure neben Schwefelsäure zu erkennen, behandelt man die Flüssigkeit vorher mit einem Reduktionsmittel, wodurch erstere zu seleniger Säure bez. Selen reduziert wird, während die Schwefelsäure unverändert bleibt und als solche bestimmt werden kann.

Chlorverbindungen. Von den übrigen Verbindungen des Selens ist noch das Selentetrachlorid zu erwähnen. Es ist ein weisser krystallinischer Stoff, welcher die Formel $SeCl_4$ hat und leicht durch Erwärmen von Selen in einem Chlorstrome entsteht. Er verwandelt sich beim Erhitzen in einen Dampf, ohne vorher zu schmelzen. Mit Wasser bildet er selenige Säure und Salzsäure nach der Formel $SeCl_4 + 3H_2O = H_2SeO_3 + 4HCl$.

Gegenüber dem überaus zersetzlichen Schwefeltetrachlorid (S. 310) ist die entsprechende Selenverbindung ein sehr beständiger Stoff zu nennen. Diese Zunahme der Beständigkeit der Chlorverbindungen steht in einem auffallenden Gegensatz zu der Abnahme der Beständigkeit der entsprechenden Sauerstoff- und Wasserstoffverbindungen.

Ausser dem Selentetrachlorid giebt es noch ein Selenchlorür von der Zusammensetzung Se_2Cl_2, das dem Schwefelchlorür entspricht. Es ist eine dunkelrotbraune Flüssigkeit, aus welcher beim Erhitzen Selentetrachlorid entweicht, während Selen zurückbleibt: $2Se_2Cl_2 = 3Se + SeCl_4$. Die Beständigkeitsverhältnisse sind also anders wie beim Schwefel, wo das Tetrachlorid in Chlor und Chlorür zerfällt.

Tellur. Während das Jod dem Brom, wenn auch nicht in seinem äusseren Ansehen, so doch in der Beschaffenheit der entsprechenden Verbindungen sehr ähnlich ist, sind die Unterschiede zwischen Selen und

Tellur viel ausgesprochener, so dass es wiederholt als zweifelhaft angesehen worden ist, ob man beide thatsächlich als Glieder derselben Familie ansehen dürfe.

Das Tellur ist ein weisser, metallisch glänzender Stoff, dessen Dichte 6·4 ist und der den elektrischen Strom wie ein Metall leitet. Es schmilzt bei 450° und siedet bei 1400°. Der Dampf ist nur wenig dichter, als der Formel Te_2 entspricht.

Das Verbindungsgewicht des Tellurs, Te = 127·3, ist wie bereits erwähnt grösser als das des Jods, während die Verbindungsgewichte der anderen Elemente dieser Gruppe kleiner sind, als die der entsprechenden Halogene. Es sind deshalb viele Untersuchungen angestellt worden, da man glaubte, dass diese Abweichung auf fehlerhaften Messungen beruhe; indessen hat es sich als sicher ergeben, dass die Zahlen die angegebenen Werte haben.

Ausser dem metallischen Tellur giebt es noch eine schwarze, anscheinend amorphe Form, in welcher das Tellur erhalten wird, wenn man es aus seinen Lösungen niederschlägt. Sie hat eine bedeutend geringere Dichte.

Tellur verbindet sich mit den Metallen zu Telluriden, die den Sulfiden entsprechend zusammengesetzt sind und meist ein metallisches Aussehen haben. Die Telluride der Alkalimetalle sind in Wasser auflöslich, und aus ihnen fällt durch die Einwirkung des Luftsauerstoffs das Tellur aus.

Durch die Einwirkung der starken Säuren auf Telluride erhält man den Tellurwasserstoff, H_2Te, ein Gas von üblem Geruch und giftigen Eigenschaften, das den Wasserstoffverbindungen des Schwefels und Selens ähnlich sich verhält und wie diese leicht in wässeriger Lösung durch den Sauerstoff der Luft zersetzt wird.

An der Luft erhitzt verbrennt Tellur zu einem Dioxyd, das weiss ist und bei Rotglut flüchtig ist. Eine tellurige Säure, H_2TeO_3, erhält man, wenn man Tellur mit Salpetersäure oxydiert. Es ist eine weisse, in Wasser wenig lösliche Masse, welche nur sehr schwach saure Eigenschaften hat. Starken Säuren gegenüber verhält sich die Verbindung wie eine Base, indem sie Hydroxyl austreten lässt und Salze bildet. Hierbei entstehen Verbindungen, die sich von einer viersäurigen Base, $Te(OH)_4 = H_2TeO_3 + H_2O$, ableiten. Doch sind auch diese Salze gegen Wasser sehr unbeständig, wie denn überhaupt ein Stoff, der gleichzeitig als Säure wie als Base auftreten kann, in beiden Richtungen nur wenig beständige Verbindungen liefert.

Durch kräftige Oxydationsmittel kann man die tellurige Säure in Tellursäure, H_2TeO_4, überführen. Diese hat keine Ähnlichkeit mehr mit Schwefel- oder Selensäure, denn sie ist eine krystallinische, in Wasser schwer lösliche Masse von schwach sauren Eigenschaften. Die aus Wasser zu erhaltenden Krystalle haben die Zusammensetzung $H_2TeO_4 + 2H_2O = Te(OH)_6$ und gehen beim Erhitzen erst in die Säure H_2TeO_4 und dann

in das Anhydrid TeO_3 über. Letzteres ist eine gelbe Masse, die sich gegen Wasser indifferent verhält.

Auch die Tellursäure zeigt basische Eigenschaften.

Während also die Zusammensetzung der Sauerstoffverbindungen des Tellurs noch mit denen beim Schwefel und Selen übereinstimmt, zeigt sich das chemische Verhalten sehr abweichend. Es ist zwar eine allgemeine Erscheinung, dass die Elemente mit höherem Verbindungsgewicht schwächer saure und stärker basische Verbindungen den Verwandten niederen Gewichts gegenüber ergeben, doch tritt die Erscheinung selten so sprunghaft auf, wie im vorliegenden Falle.

Schliesslich ist zu erwähnen, dass Tellur sich mit Chlor und Brom zu den Verbindungen $TeCl_2$ und $TeCl_4$, bez. $TeBr_2$ und $TeBr_4$ vereinigt. Es sind krystallinische, unzersetzt bei höheren Temperaturen flüchtige Stoffe, die in ihren Eigenschaften an die Halogenverbindungen der Metalle, z. B. des Quecksilbers, erinnern.

Vierzehntes Kapitel.

Stickstoff.

Allgemeines. In der Luft ist, wie S. 39 gezeigt worden ist, neben Sauerstoff noch ein anderer Stoff vorhanden, der sowohl dem Gewichte wie dem Raume nach den grösseren Anteil ausmacht. Da der Rückstand der Luft nach Entziehung des Sauerstoffs weder die Verbrennung, noch das Leben erhalten kann, so hat man ihm den Namen Stickstoff gegeben. Sein chemisches Zeichen ist N, von Nitrogenium. Dieser Name rührt daher, dass Stickstoff ein wesentlicher Bestandteil des Salpeters, Nitrum, ist. Sein Verbindungsgewicht ist N = 14·04.

Die Eigenschaften des Stickstoffs sind wesentlich die der Luft nach Abzug der vom Sauerstoff herrührenden. So ist er farblos, geruchlos, in Wasser nur wenig löslich. Sein Normalgewicht ist 28; er hat also als Gas die Formel N_2. Vom Sauerstoff unterscheidet er sich wesentlich dadurch, dass er sehr wenig fähig ist, chemische Vorgänge mit anderen Stoffen zu bewirken. Es giebt nur ganz wenige Stoffe, welche sich unmittelbar mit Stickstoff verbinden. Ist dagegen der Stickstoff einmal in Verbindung getreten, so zeigen die entstandenen Stoffe eine sehr bedeutende Mannigfaltigkeit und Wandelbarkeit, so dass das Gebiet der Stickstoffverbindungen ein grosses und wichtiges ist.

Verbindungen des Stickstoffs kommen sowohl im Mineralreiche, wie auch insbesondere im organischen Reiche häufig vor. Von ersteren sind die wichtigen Gruppen der Salpetersäure und des Ammoniaks zu nennen, die alsbald eingehend betrachtet werden sollen. Im organischen Reiche hat der Stickstoff insofern eine besondere Bedeutung, als die Stoffe, an

die sich die Lebenserscheinungen unmittelbar knüpfen, und deren Vorhandensein für die Lebensvorgänge unentbehrlich erscheint, die Eiweissstoffe, sämtlich stickstoffhaltig sind.

Herstellung und Eigenschaften. Um Stickstoff zu gewinnen, hat man nur die gewöhnliche Luft von ihrem Sauerstoffgehalte zu befreien. Am zweckmässigsten dienen hierzu Metalle, die sich mit Sauerstoff verbinden und dabei feste, nichtflüchtige Oxyde liefern. Die Wahl wird dadurch etwas eingeschränkt, als solche Metalle ausgeschlossen werden müssen, welche Wasser zersetzen; solche würden aus vorhandenen Spuren Wasserdampf Wasserstoff bilden, der den Stickstoff verunreinigen würde und sich nur schwer von ihm trennen liesse. Die erforderlichen Bedingungen finden sich am besten bei Kupfer vereinigt.

Füllt man eine Röhre mit Kupfer in Gestalt von Drehspänen oder dünnem Draht und bringt sie auf mässige Rotglut, so giebt ein hinein-

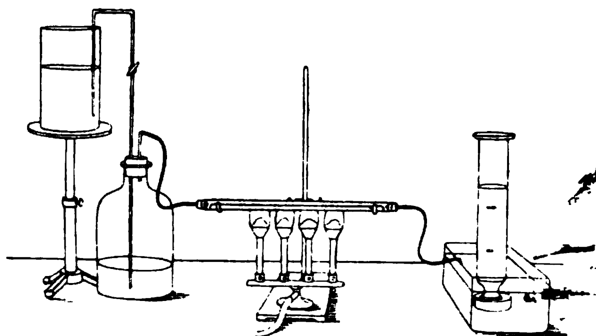


Fig. 89.

geleiteter Luftstrom allen seinen Sauerstoff an das Kupfer ab, und es entweicht Stickstoff, den man über Wasser auffangen kann (Fig. 89). Man erhält ein farbloses Gas, an dem man leicht die Eigenschaft nachweisen kann, dass brennende Stoffe, und zwar nicht nur Holz, sondern auch Schwefel und Phosphor, darin verlöschen.

Die Dichte des so erhaltenen Stickstoffs ist ein wenig grösser, als die solchen Stickstoffs, der aus seinen Verbindungen durch chemische Vorgänge abgeschieden worden ist. Diese anfangs rätselhafte Erscheinung ist dahin aufgeklärt worden, dass in der Luft ausser dem Stickstoff noch in geringer Menge ein schwereres Gas vorhanden ist, das sich mit dem Kupfer ebensowenig wie Stickstoff verbindet, und diesem daher beigemengt bleibt. Es ist 1894 von Rayleigh und Ramsay aus dem Luftstickstoff rein abgeschieden worden und hat sich als ein elementarer Stoff erwiesen. Man hat es Argon genannt.

Die Dichte des reinen Stickstoffs steht zu der des Sauerstoffs sehr nahe im Verhältnis 7 : 8. Stickstoff ist somit der leichtere Bestandteil der Luft, und daher auch leichter als diese selbst.

Bei — 194° lässt sich Stickstoff unter Atmosphärendruck zu einer farblosen Flüssigkeit verdichten, die bei — 214° in einen festen, eisähnlichen Stoff übergeht.

Beträgt die Temperatur mehr als — 146°, so kann man durch keinen Druck aus dem gasförmigen Stickstoff eine Ausscheidung in flüssiger Gestalt erzielen; — 146° ist die kritische Temperatur dieses Stoffes. Der Druck, bei dem man etwas unter — 146° noch Verflüssigung erreicht, oder der kritische Druck beträgt 35 Atm.

Chemische Kennzeichen, um gasförmigen Stickstoff bequem von anderen Gasen zu unterscheiden, sind nicht vorhanden. Man begnügt sich im allgemeinen damit, Gase, die weder verbrennlich sind, noch die Verbrennung unterhalten, noch auch sich mit Metallen, Phosphor und anderen gebräuchlichen Gasreagentien verbinden, als Stickstoff anzusehen. Da, wie erwähnt, der freie Stickstoff auch wenig geneigt ist, sich an chemischen Vorgängen zu beteiligen, so liegt meist nicht viel daran, ob Stickstoff zugegen ist oder nicht; er wirkt nur wie ein indifferentes Verdünnungsmittel auf die anderen Gase, in deren Gesellschaft er sich befindet.

Bringt man Stickstoff, der sich unter geringem Druck in einer für elektrische Entladungen eingerichteten Röhre (S. 100) befindet, durch solche zum Leuchten, so beobachtet man ein sehr linienreiches Spektrum, das insbesondere durch das Auftreten einseitig schattierter Banden gekennzeichnet ist. Diese bestehen aus zahllosen feinen Linien, die einerseits dicht aneinander gedrängt stehen und sich nach der anderen Seite regelmässig weiter und weiter anordnen. Diese Erscheinung ermöglicht, den Stickstoffgehalt in Gasen verhältnismässig leicht zu erkennen.

Die Luft. Obwohl die Luft, die uns umgiebt, ein Gemenge ist, kommt sie doch bei so vielen Erscheinungen in Frage, dass ihr hier eine eigene Betrachtung gewidmet werden muss.

Luft besteht aus rund 0·21 Raumteilen Sauerstoff und 0·79 Raumteilen Stickstoff. Multipliziert man diese Räume mit den Dichten der beiden beteiligten Gase und dividiert durch die Summe der beiden Zahlen, so erhält man die Gewichtsverhältnisse zu 0·23 und 0·77. Die Zahlen sind nicht ganz konstant, da beständig innerhalb der Luft Vorgänge stattfinden, welche das Verhältnis zu ändern bestrebt sind. Eine genauere Untersuchung hat indessen gezeigt, dass die thatsächlich vorhandenen Verschiedenheiten sich in sehr engen Grenzen bewegen, die um die Mittelwerte Sauerstoff 0·210, Stickstoff 0·781, Argon 0·009 (dem Raume nach) schwanken.

Die Einflüsse, welche die Zusammensetzung der Luft zu ändern streben, bestehen einerseits in der Sauerstoffentziehung durch Oxydationen aller Art, d. h. schnelle und langsame Verbrennungen. Andererseits haben die grünen Pflanzen die Eigenschaft, Sauerstoff an die Umgebung abzugeben, und die beobachtete nahezu konstante Zusammensetzung der Luft ist ein Ausdruck dafür, dass diese beiden entgegengesetzten Wirkungen sich gerade die Wage halten.

Überlegt man nun, dass die sauerstoffentziehenden Vorgänge sich in den grossen Städten konzentrieren, wo umgekehrt die Sauerstoffentwickelung sehr gering ist, während andererseits die Sauerstoffentwickelung nur im Sommer und bei Tage an grünen Pflanzen stattfindet, so sollte man viel grössere Unterschiede erwarten, als sie thatsächlich auftreten. Die Ursache der Ausgleichung liegt in den erheblichen Bewegungen, die das Luftmeer beständig erfährt, durch welche die einseitigen Wirkungen nicht einer und derselben abgeschlossenen Luftmasse gegenüber stattfinden, sondern sich auf sehr grosse und verschiedenartige Mengen verteilen, die über die betreffenden Orte hinwegströmen. Durch diese Bewegungen erfolgt ferner eine wirksame Vermischung der verschiedenen Luftmassen, und das Ergebnis ist die verhältnismässig grosse Beständigkeit in der Zusammensetzung der Luft.

Wegen der Annäherung des Raumverhältnisses an die runde Zahl 1 : 5 ist auch gelegentlich die Vermutung ausgesprochen worden, dass die Luft eine chemische Verbindung der beiden Elemente sei. Diese Ansicht ist unrichtig, denn die Eigenschaften der Luft sind alle die, welche sich aus den Eigenschaften ihrer Gemengteile unter Berücksichtigung des Mischungsverhältnisses ergeben. Eine chemische Verbindung ist aber dadurch gekennzeichnet, dass ihre Eigenschaften von den entsprechenden Mittelwerten aus den Eigenschaften der Bestandteile wesentlich abweichen.

Daher rührt es, dass Luft bei der Auflösung in Wasser ihre Zusammensetzung ändert, da Sauerstoff sich reichlicher löst, als Stickstoff. Das Verhältnis, in welchem beide Elemente in Wasser vorhanden sind, wenn dies mit Luft gesättigt ist, beträgt 0·35 Sauerstoff zu 0·65 Stickstoff. Ebenso kann man die Bestandteile der Luft durch Diffusion (S. 97) trennen, wenn auch nicht sehr erfolgreich, da beide Dichten einander ziemlich nahe stehen.

Ausser den beiden genannten Gasen enthält die Luft an regelmässigen Bestandteilen noch Wasserdampf, Argon und Kohlendioxyd. Bezüglich des ersten sind die erforderlichen Angaben bereits (S. 128) gemacht worden; die anderen Stoffe werden später besprochen werden.

Die Analyse der Luft kann auf mancherlei Weise geschehen. Man kann den S. 321 geschilderten Versuch zu einem messenden ausbilden, wie das in der Fig. 89 angedeutet ist. Am genauesten geschieht dies, wenn man die Luft in einen mit Quecksilber abgeschlossenen Raum bringt, Druck, Temperatur und Volum misst und dann mittels einer durch einen elektrischen Strom glühend gemachten Spirale von Kupferdraht den Sauerstoff entfernt. Nach dem Abkühlen misst man wieder die drei Grössen, und daraus ergiebt sich das Volumverhältnis. Fig. 90 zeigt einen dazu konstruierten Apparat.

Statt glühenden Kupfers kann auch Phosphor dienen, der den Vorteil bietet, schon bei gewöhnlicher Temperatur der Luft den Sauerstoff

sehr vollständig zu entziehen. Man bringt den Phosphor in Gestalt dünner Stangen in einen Glasapparat von der Gestalt A, Fig. 91, der ausserdem vollständig bis a mit Wasser gefüllt ist. Die zu untersuchende Luft wird in einer eingeteilten Röhre, der „Gasbürette" B, gemessen, die dann durch einen dünnen Schlauch mit der Absorptionspipette A verbunden wird. Indem man das Druckrohr D hebt, drängt man die Luft zum Phosphor hinüber, und nachdem die Aufnahme des Sauerstoffs zu Ende ist, bringt man durch das umgekehrte Verfahren den Stickstoff wieder in die Gasbürette zurück, wo er gemessen wird, nachdem man durch Gleichstellen der beiden Wasserhöhen in B und D den Atmosphärendruck wieder hergestellt hat.

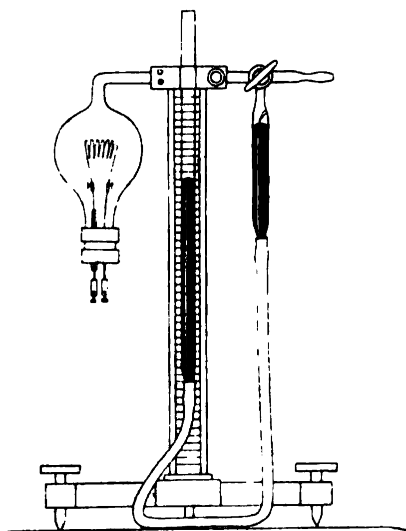


Fig. 90.

Ein drittes Verfahren, das vor mehr als hundert Jahren von Volta (dem Erfinder der elektrischen Säule) angegeben worden ist, beruht auf der Verbindung des Sauerstoffs mit Wasserstoff. Man bringt die Luft über Quecksilber in eine geteilte Röhre, in deren oberem Ende sich zwei Platindrähte eingeschmolzen befinden, misst Volum, Druck und Temperatur und setzt dann Wasserstoff zu. Durch Wiederholung der Messung erfährt man das Gesamtvolum. Lässt man nun einen elektrischen Funken durch das Gasgemisch schlagen, so verbindet sich der Sauerstoff mit dem Wasserstoff, und zwar verschwindet ersterer vollständig, wenn genügend Wasserstoff zugesetzt worden ist.

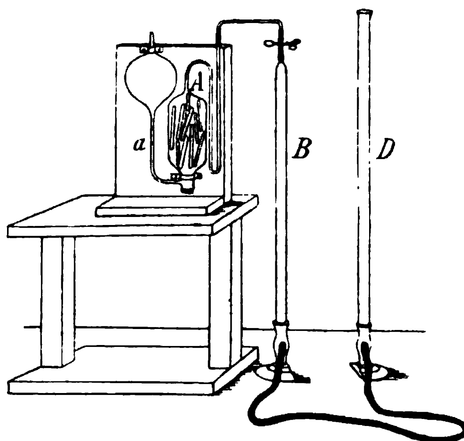


Fig. 91.

Misst man nun wieder den Gasrückstand, so bestehen $^2/_3$ von dem verschwundenen Volum aus Wasserstoff, $^1/_3$ aus Sauerstoff. Der Sauerstoff-

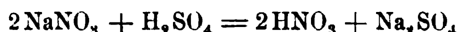
gehalt der untersuchten Luft ergiebt sich demnach dem Volum nach, wenn man die Volumverminderung nach der Explosion durch drei dividiert.

Man hatte früher der Bestimmung des Sauerstoffgehalts der Luft eine grosse Bedeutung zugeschrieben, da man glaubte, dass von ihm das Wohl- oder Übelbefinden von Mensch und Tier abhinge. Durch den Umstand indessen, dass die vorhandenen Schwankungen sehr klein sind, und dass verhältnismässig kleine Änderungen des Luftdrucks zu verschiedenen Zeiten und in verschiedenen Höhen den Raumgehalt der Luft an Sauerstoff viel mehr ändern, als diese kleinen Schwankungen, hat man sich überzeugt, dass derartige Einflüsse nicht merklich sind, und die Analyse der Luft hat dadurch viel von ihrem früheren Interesse verloren.

Sauerstoffverbindungen des Stickstoffs. Die Zahl der Verbindungen, die Sauerstoff (zum Teil nebst Wasserstoff) mit Stickstoff zu bilden vermag, ist sehr gross. Statt sie gemäss ihrer Zusammensetzung streng systematisch abzuhandeln, wird es zweckmässiger sein, die wichtigste und verbreitetste unter ihnen, aus der die anderen meisten Verbindungen hergestellt werden, zuerst zu betrachten. Es ist dies die Salpetersäure nebst ihren Salzen, den Nitraten.

Die Salpetersäure ist eine Säure von der Zusammensetzung HNO_3. Sie kommt in der Natur nur ausnahmsweise im freien Zustande vor, da sie eine starke Säure ist und daher alsbald Salze bildet. Desto häufiger und verbreiteter sind die salpetersauren Salze oder Nitrate. Der Salpeter oder das Kaliumnitrat, KNO_3, ist seit dem Altertume bekannt und kommt in der Erde vor, wo stickstoffhaltige tierische Stoffe, insbesondere die tierischen Auswurfstoffe, der Einwirkung des Luftsauerstoffs unterliegen. Durch Ausziehen der Erde mit Wasser und Eindampfen der Lösung kann er leicht gewonnen werden. Das Natriumnitrat, $NaNO_3$, findet sich in grossen Mengen in den regenlosen Gegenden Chiles als Mineral angehäuft, und dient als Chilesalpeter als wichtigste Quelle der Salpetersäure und ihrer Abkömmlinge. Schliesslich ist zu erwähnen, dass unter dem Einflusse elektrischer Vorgänge sich in der Luft Stickstoff, Sauerstoff und Wasser zu Salpetersäure verbinden können, die sich in Gestalt ihrer Salze daher nicht selten im Regenwasser, wenn auch in sehr kleinen Mengen, antreffen lässt.

Reine Salpetersäure, HNO_3, gewinnt man durch Destillation salpetersaurer Salze mit Schwefelsäure. Es bildet sich das entsprechende Sulfat, und die Salpetersäure, die leicht flüchtig ist, kann von dem nichtflüchtigen Salze abdestilliert werden. Mit Natriumnitrat geht die Reaktion nach dem Schema



$$2NaNO_3 + H_2SO_4 = 2HNO_3 + Na_2SO_4$$

vor sich.

Auch in diesem Falle verläuft der Vorgang in zwei Stufen, indem zuerst sich das saure Natriumsulfat bildet (S. 289): $NaNO_3 + H_2SO_4 = NaHSO_4 + HNO_3$, und erst bei höherer Temperatur die andere Reaktion

$NaHSO_4 + NaNO_3 = Na_2SO_4 + HNO_3$ eintritt. Da die Salpetersäure bei der hierzu erforderlichen Temperatur bereits unbeständig ist und in andere Stoffe zerfällt, so nimmt man gewöhnlich die Bestandteile gemäss dem ersten Teilvorgange, und erhält Salpetersäure neben saurem Natriumsulfat. Ebenso pflegt man der Schwefelsäure etwas Wasser zuzusetzen, da eine wasserhaltige Salpetersäure in der Hitze bei weitem nicht so leicht zerfällt, wie die wasserfreie.

* Dadurch indessen, dass man die Destillation durch Anwendung des luftverdünnten Raumes bei niedrigerer Temperatur erfolgen lässt (S. 164), kann man diese Nachteile beseitigen, und es wird gegenwärtig in der Technik nahezu ganz reine Salpetersäure mittels der Destillation bei vermindertem Druck in grossem Massstabe hergestellt.

Die reine Salpetersäure ist eine farblose Flüssigkeit, deren Dichte 1·56 beträgt und die bei 86° siedet. Sie hält sich nur schlecht, denn schon unter der Einwirkung des Lichtes zerfällt sie in Sauerstoff und niedrigere, d. h. sauerstoffärmere Verbindungen des Stickstoffs, die sich mit gelber Farbe in der übrigen Säure auflösen. Durch den Zusatz von Wasser wird sie viel beständiger. Die Ursache ist dieselbe, die im Falle der Überchlorsäure früher (S. 226) angegeben worden war: die Salpetersäure hat eine grosse Tendenz, Ionen zu bilden, und es gehen daher Vorgänge, durch welche Wasser aus der Säure entsteht, mit besonderer Leichtigkeit vor sich. Dies tritt bei der Zersetzung der Salpetersäure im Lichte ein, denn dabei geht der Wasserstoffgehalt der Säure in Wasser über.

Setzt man wachsende Mengen Wasser zur Säure, so steigt ihr Siedepunkt nicht nur bis zu dem des Wassers, sondern noch bedeutend darüber. Den höchsten Siedepunkt von 120° unter Atmosphärendruck hat eine Säure von 68 Prozent. Durch weiteren Wasserzusatz geht der Siedepunkt wieder herunter, um schliesslich bei dem des Wassers anzulangen.

Es liegen hier also ganz ähnliche Verhältnisse vor, wie bei der Chlorwasserstoffsäure (S. 189). Auch hier darf man das Gemisch von 0·68 Salpetersäure und 0·32 Wasser, das annähernd der Formel $2\,HNO_3 + 3\,H_2O$ entspricht, nicht für eine chemische Verbindung ansehen, denn diese Zusammensetzung ändert sich mit dem Drucke. Und zwar wird in diesem Falle die Säure um so konzentrierter, je höher man den Druck nimmt, unter dem die Destillation verläuft.

Die chemischen Eigenschaften der Salpetersäure. Man muss die Eigenschaften, welche die Salpetersäure als Säure besitzt, von denen unterscheiden, welche ihr in Bezug auf andere Zersetzungen zukommen. Die ersteren hängen, wie dies früher (S. 249) dargelegt worden ist, wesentlich von dem Grade ab, zu welchem die Säure Wasserstoffion enthält; die anderen sind dagegen von der Zusammensetzung und der Beständigkeit des Anions, sowie der nichtdissociierten Säure abhängig.

Was den ersten Punkt anlangt, so gehört die Salpetersäure zu den stärksten Säuren und stellt sich in dieser Beziehung der Salzsäure unmittelbar an die Seite. Sie schmeckt demgemäss auch in grosser Verdünnung sauer und rötet Lackmuspapier. Ebenso greift sie Metalle leicht an und löst sie auf; dabei wird aber häufig der Wasserstoff nicht als solcher frei, sondern tritt mit dem Sauerstoff der Salpetersäure zu Wasser zusammen, wobei entsprechende Reduktionsprodukte entstehen.

Da die Dissociation mit steigender Verdünnung zunimmt, so werden die allgemeinen Säureeigenschaften unseres Stoffes in verdünnten Lösungen am meisten hervortreten, während umgekehrt die spezifischen eben erwähnten Wirkungen mehr der konzentrierteren Säure zukommen werden.

Wie aus der oben gemachten Angabe, dass die reine Salpetersäure bereits unter der Einwirkung des Lichtes zerfällt, sich entnehmen lässt, gehört dieser Stoff zu den Verbindungen vom Typus des Ozons oder Wasserstoffperoxyds, welche unter Sauerstoffabgabe in beständigere Stoffe übergehen können und daher als starke Oxydationsmittel wirken. In der That ist dies die ausgeprägteste Eigenschaft der Salpetersäure und ihre meisten Anwendungen beruhen hierauf.

Am ehesten ist diese Wirkung gegenüber den Metallen bekannt gewesen. Es giebt eine Anzahl Metalle, wie Kupfer, Quecksilber und Silber, welche durch verdünnte Säuren nicht gelöst werden. Sie werden umgekehrt aus ihren Salzen durch Wasserstoff ausgeschieden. Die Ursache hiervon liegt in den sehr verschiedenen Verhältnissen, unter denen sich das chemische Gleichgewicht zwischen den Metallen und dem Wasserstoff herstellt. Da ein Stoff um so stärker wirkt, d. h. um so mehr als solcher zu verschwinden bestrebt ist, je konzentrierter er ist, so kann man sich denken, dass alle Metalle aus ihren Salzen durch Wasserstoff ausgeschieden werden können, wenn man diesen nur von passender Konzentration anwendet. Es würde dann eine Reaktion, wie $Zn + H_2SO_4 = ZnSO_4 + H_2$ sich umkehren lassen, so dass aus Zinksulfat und Wasserstoff Zink und Schwefelsäure entsteht.

Die verschiedenen Metalle unterscheiden sich in ihrem Verhalten gegen Säuren nun durch die verschiedene Konzentration, die der Wasserstoff für eine solche Reaktion brauchen würde. Während sie im Falle des Zinks sehr gross sein müsste, da ja die Zerlegung der Säuren durch das Metall so leicht vor sich geht, so wäre sie umgekehrt im Falle des Silbers sehr klein, denn Wasserstoff von gewöhnlichem Drucke, also der entsprechenden kleinen Konzentration, genügt bereits, um Silber aus seinen Salzen metallisch auszuscheiden. Alle Metalle lassen sich demnach in eine Reihe ordnen, die mit dem Metalle anfängt, welche den konzentriertesten Wasserstoff zu seiner Ausscheidung braucht, und mit dem enden, die mit dem verdünntesten Wasserstoff im Gleichgewicht ist. Diese Reihe würde am natürlichsten an der Stelle in zwei Stücke geteilt werden, wo die Konzentration des Wasserstoffs gerade dem Atmosphärendrucke entspricht. Es ist dies zwar eine willkürliche Wahl, doch

entspricht sie bei weitem der grössten Mehrzahl der Fälle, in denen das Verhalten der Metalle geprüft wird oder in Frage kommt.

In die erste Abteilung, die der wasserstoffentwickelnden Metalle, gehören zunächst alle Leichtmetalle, und von den Schwermetallen die der Eisengruppe. Die Schwermetalle der anderen Gruppen gehören meist der zweiten Abteilung zu, doch bildet Zinn eine Ausnahme und Blei steht auf der Grenze. Auf diese Verhältnisse wird bei den einzelnen Metallen näher eingegangen werden.

Solche Metalle nun, die sich nicht unter Wasserstoffentwickelung in verdünnten Säuren lösen, werden meist leicht von Salpetersäure gelöst. Dies rührt daher, dass die Salpetersäure den Wasserstoff, der sich bei der Einwirkung zunächst, wenn auch nur in nicht messbaren Spuren bildet, alsbald durch Oxydation in Wasser verwandelt, und dadurch aus dem Reaktionsgebiet entfernt. Sie wirkt mit anderen Worten so, dass sie die Konzentration des Wasserstoffs ausserordentlich niedrig hält, und es dadurch dem Metall ermöglicht, weiter in Lösung zu gehen.

Es giebt einige Metalle, wie Gold und Platin, die auch von Salpetersäure nicht gelöst werden. Dies beruht darauf, dass auch die durch Salpetersäure erhaltene geringe Konzentration des Wasserstoffs zu gross ist, um eine Reaktion im Sinne der Wasserstoffverdrängung zu gestatten. Um solche Metalle zu lösen, bedarf es stärkerer Oxydationsmittel, die eine noch kleinere Wasserstoffkonzentration erzwingen[1]).

Die eben erwähnte Eigentümlichkeit der Salpetersäure, Silber zu lösen, Gold aber unangegriffen zu lassen, dient zur Trennung der Gemische oder Legierungen beider Metalle, indem bei der Behandlung mit Salpetersäure das Silber in Lösung geht, während das Gold ungelöst zurückbleibt. Wegen der dadurch bewirkten Scheidung nannte man die Salpetersäure früher Scheidewasser.

* Solche Metalle, die wie Zink oder Magnesium sich in verdünnten Säuren unter Wasserstoffentwickelung lösen, werden auch durch Salpetersäure gelöst. Dabei erscheint die Entwickelung des Wasserstoffs trotz der Auflösung stark vermindert. Dies rührt gleichfalls daher, dass der Wasserstoff mit dem Sauerstoff der Salpetersäure zu Wasser zusammentritt; die Sauerstoffentziehung geht aber in diesem Falle weiter, und an Stelle der braunen gasförmigen Reduktionsprodukte werden wasserstoffhaltige Verbindungen des Stickstoffs gebildet, welche basische Eigenschaften haben und deshalb in der sauren Flüssigkeit unter Entstehung der entsprechenden Salze aufgelöst bleiben. Das letzte Produkt dieser Reaktion ist das Ammoniak, das weiter unten besprochen werden soll.

Die Salze der Salpetersäure. Die Salpetersäure ist eine einbasische Säure und bildet nur eine Reihe von Salzen. Und zwar geben

---

[1]) Man erzielt auch mit schwächeren Oxydationsmitteln die Auflösung, wenn das entstehende Produkt besonders beständig ist. Hierauf wird später eingegangen werden.

einwertige Metalle Salze von der Formel $MeNO_3$, zweiwertige $Me(NO_3)_2$ u. s. w. Solche Salze können auf alle Weisen entstehen, die wir für die Salzbildung kennen gelernt haben, also insbesondere auch durch die Einwirkung der Salpetersäure auf Basen oder Metalloxyde.

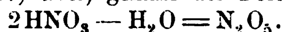
Die Nitrate haben die Eigenschaft, dass sie alle in Wasser mehr oder weniger leichtlöslich sind, so dass man keine Fällungsreaktion für das Ion NO_3' kennt. Vermöge des grossen Sauerstoffgehaltes zeigen die Salze, wenn man sie auf glühende Kohlen wirft, ein Verpuffen, d. h. eine schnelle, mit lebhafter Lichtentwickelung verbundene Verbrennung der Kohle auf Kosten des Sauerstoffs der Nitrate. Dieser wird beim Erhitzen frei, denn wenn auch die Nitrate viel beständiger sind, als die Salpetersäure, so zeigen sie doch alle die Eigenschaft, bei höherer Temperatur unter Sauerstoffentwickelung zu zerfallen, wobei die Metalle meist als Oxyde zurückbleiben.

Auf dieser leichten Sauerstoffabgabe beruhen auch die wichtigsten Verwendungen der Nitrate. Diese werden später bei der Beschreibung der Salze unter den betreffenden Metallen erwähnt werden.

Auch die Erkennung der Salpetersäure und der Nitrate beruht auf ihrer oxydierenden Wirkung. Wenn man eine nitrathaltige Flüssigkeit mit etwas Kupfer und Schwefelsäure erwärmt, so wird das Kupfer oxydiert, und die Reduktionsprodukte der Salpetersäure entwickeln sich in Gestalt brauner Dämpfe, die leicht kenntlich sind. Kleinere Mengen NO_3' lassen sich daran erkennen, dass man die zu untersuchende saure Flüssigkeit mit etwas Indigo färbt und erhitzt. Indigo ist ein Farbstoff, von dem bereits sehr kleine Mengen durch die rein blaue Farbe erkennbar sind, und der leicht zu farblosen oder gelblich gefärbten Produkten oxydiert wird. Wird also die angesäuerte blaue Lösung in der Hitze farblos, so kann man Salpetersäure vermuten. Indessen ist die Probe nicht unzweideutig, da auch andere Oxydationsmittel (z. B. Chlorsäure) den Indigo entfärben.

Eine unzweideutige Probe besteht in der Dunkelfärbung nitrathaltiger Flüssigkeiten mit Eisensalzen. Die Theorie und Praxis dieser Reaktion wird etwas später bei Gelegenheit der hier in Betracht kommenden Verbindung, des Stickoxyds, mitgeteilt werden.

Stickstoffpentoxyd. Behandelt man reine Salpetersäure mit wasserentziehenden Mitteln, so verliert sie die Elemente des Wassers und geht in ihr Anhydrid (S. 217) über, gemäss der Formel



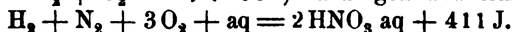
$$2HNO_3 - H_2O = N_2O_5.$$

Um die Reaktion auszuführen, genügt Schwefelsäure nicht, sondern man muss den wirksamsten Wasserbinder anwenden, den man kennt: das Phosphorpentoxyd. Dieser Stoff, der bald näher beschrieben werden wird, ist ein weisses, schneeähnliches Pulver, das man durch Verbrennen von Phosphor an trockener Luft erhält. Trägt man es in Salpetersäure, die sich in einer Retorte befindet, und destilliert nach einiger Zeit, so geht das Anhydrid der Salpetersäure als eine leichtbewegliche, sehr

flüchtige Flüssigkeit über, die bald erstarrt und dann einen weissen, bei 30° schmelzenden krystallinischen Stoff bildet. Dieser ist äusserst unbeständig, indem er freiwillig in Sauerstoff und Stickstoffperoxyd zerfällt: $2N_2O_5 = 4NO_2 + O_2$. Der Zerfall wird auch nicht dadurch aufgehalten, dass man den Stoff in Röhren einschmilzt und so gegen die Einwirkung der Luft schützt; solche Röhren pflegen nach einiger Zeit zu explodieren, nachdem der Druck der entstandenen gasförmigen Zersetzungsprodukte gross genug geworden ist.

In Wasser löst sich das Stickstoffpentoxyd unter Bildung von Salpetersäure auf, indem der in der obigen Gleichung ausgedrückte Vorgang im umgekehrten Sinne erfolgt.

* **Thermochemisches.** Die Bildungswärme des festen Stickstoffpentoxyds ist 55 J, die des gasförmigen Null. Die Lösung in Wasser entwickelt 70 J, wobei zwei Mole verdünnte Salpetersäure entstehen; wir haben also die Gleichung $2N_2 + 5O_2 + aq = 4HNO_3\,aq + 2 \times 125$ J. Will man die Bildungswärme der Salpetersäure auf die Elemente Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff beziehen, so hat man die Bildungswärme des Wassers, $2H_2 + O_2 = 2 \times 286$ J, zuzufügen und erhält



$$H_2 + N_2 + 3O_2 + aq = 2HNO_3\,aq + 411 \text{ J}.$$

Die Bildungswärme von einem Mol verdünnter Salpetersäure aus Wasserstoff, Stickstoff, Sauerstoff und Wasser ist also 205 J.

Stickstoffoxyd. Niedere Oxyde des Stickstoffs bilden sich, wenn Salpetersäure auf Kupfer oder andere Metalle einwirkt. Das Wesen dieser Reaktion ist bereits erläutert worden; sie beruht darauf, dass der durch das Metall verdrängte Wasserstoff der Salpetersäure sich mit dem Sauerstoff eines anderen Anteils zu Wasser verbindet. Je nach den angewendeten Metallen, der Temperatur und der Konzentration der Säure bilden sich hierbei verschiedene Reduktionsprodukte. Unter diesen lässt sich das Stickoxyd, NO, am leichtesten rein herstellen.

Die Formel, nach welcher es sich bildet, ist in folgender Gleichung gegeben: $3Cu + 8HNO_3 = 3Cu(NO_3)_2 + 2NO + 4H_2O$.
Zur Erläuterung ist zu bemerken, dass Kupfer zweiwertig ist (S. 159) und daher die Stelle von je zwei Verbindungsgewichten Wasserstoff der Salpetersäure einnimmt. Das salpetersaure Kupfer oder Kupfernitrat, welches hierbei entsteht, hat daher die Formel $Cu(NO_3)_2$.

Man nimmt die Darstellung vor, indem man nicht zu konzentrierte Salpetersäure auf Draht oder Schnitzel von Kupfer einwirken lässt. Es entwickeln sich braun gefärbte Gase, die aber beim Durchleiten durch Wasser farblos werden und dann aus Stickoxyd bestehen. Das Normalgewicht dieses Gases beträgt 30, entsprechend der angegebenen Formel NO.

Stickoxyd wird wenig vom Wasser aufgelöst und verhält sich in seinen physikalischen Eigenschaften ganz den sogenannten permanenten Gasen Sauerstoff, Wasserstoff und Stickstoff ähnlich. Es wird bei gewöhnlichem Druck erst bei —154° flüssig, und seine kritische Temperatur liegt bei —93°.

Die auffallendste Eigenschaft dieser Verbindung ist ihre Fähigkeit, sich bei gewöhnlicher Temperatur mit Sauerstoff zu verbinden. Öffnet man einen mit Stickoxyd gefüllten Cylinder an der Luft, so färbt sich der Inhalt sofort braun, indem das Gas unter Sauerstoffaufnahme in die Verbindung NO_2 übergeht, die braun gefärbt ist. Lässt man zu Stickoxyd, das über Wasser abgesperrt ist, reinen Sauerstoff treten, so vermindert sich das Volum, statt sich zu vermehren, und durch vorsichtigen Zusatz kann man alles Gas zum Verschwinden bringen. Dies rührt daher, dass die entstehende Verbindung NO_2 vom Wasser aufgelöst wird.

Man hat diese Reaktion früher vielfach zur Analyse der Luft anzuwenden versucht, indem man diese mit einer gemessenen Menge von „Salpetergas“ versetzte und die Volumverminderung mass. Indessen erfolgt der Vorgang je nach Umständen etwas verschieden, so dass die Analyse auf diesem Wege nicht genau gemacht werden kann.

In Lösungen von Eisensalzen löst sich Stickoxyd leicht auf, indem sich dabei eine dunkel braunviolette Färbung einstellt. Diese Erscheinung, deren Erklärung erst später gegeben werden kann, dient als bequemes Hilfsmittel zur Erkennung nicht nur des Stickoxyds, sondern auch der anderen Sauerstoffverbindungen des Stickstoffs, welche durch das angewandte Eisensalz (gewöhnlich Eisenvitriol oder Eisensulfat) zuerst in Stickoxyd übergeführt werden. Durch Erhitzung bis zum Sieden zerfällt diese dunkelbraune Eisenverbindung wieder in das angewandte Eisensalz und Stickoxyd, welches letztere entweicht. Man kann auf diese Weise reines Stickoxyd herstellen, indem man das unreine Gas durch ein Eisensalz aufnehmen lässt und es dann aus der Lösung durch Erwärmen wieder entwickelt. Die anderen Gase werden entweder nicht aufgenommen, oder beim Erhitzen nicht abgegeben.


Fig. 92.

*Um die Erscheinung als Reaktion zur Erkennung der Sauerstoffverbindungen des Stickstoffs anzuwenden, löst man den zu prüfenden Stoff in etwas konzentrierter Schwefelsäure und setzt dann eine Lösung von Eisenvitriol mit der Vorsicht zu, dass sie sich mit der Säure nicht vermischt, sondern auf ihr liegen bleibt; wegen des grossen Dichteunterschiedes ist dies leicht ausführbar. Ist eine Sauerstoffverbindung des Stickstoffs zugegen, so bildet sich nach kurzer Zeit zwischen beiden Flüssigkeiten eine dunkle Schicht aus, die von der Seite besehen wie ein dunkler Strich erscheint (Fig. 92).

Stickoxyd zerfällt ziemlich leicht in Sauerstoff und Stickstoff. Daher brennt Phosphor in diesem Gase ähnlich wie im Sauerstoff mit heller Flamme. Doch ist immerhin der Sauerstoff hier nicht im freien Zustande vorhanden, und bei schwachen Einwirkungen bei niedriger Temperatur wird der Sauerstoff nicht schnell genug abgetrennt, um die Verbrennung zu unterhalten. So erlischt glühende Kohle und brennender Schwefel im Stickoxyd, während lebhaft brennendes Holz zu brennen fortfährt.

Seine Bildungswärme ist —90 J, es entwickelt sich also bei seiner Zersetzung eine bedeutende Wärmemenge.

Stickstoffperoxyd. Das braune Gas, welches bei der Verbindung des Stickoxyds mit Sauerstoff alsbald entsteht, enthält doppelt so viel Sauerstoff wie dieses. Es lässt sich durch eine Kältemischung leicht zu einer Flüssigkeit verdichten, die gelbrot ist und deren Farbe um so schwächer wird, je tiefer die Temperatur ist. Bei hinreichend tiefer Temperatur erstarrt die Flüssigkeit zu Krystallen, deren Schmelzpunkt bei —12° liegt und die fast farblos sind. Bei 22° siedet die Flüssigkeit.

Die Formel dieser Verbindung ist gemäss dem Gesagten NO_2 oder ein Vielfaches davon. Versucht man hierüber Aufschluss aus der Dampfdichte zu gewinnen, so ergeben sich Werte für das Normalgewicht, die mit Druck und Temperatur wechseln. Je niedriger die Temperatur und je höher der Druck ist, um so mehr nähert sich das Normalgewicht dem Werte 92, während umgekehrt bei Erhöhung der Temperatur und Verminderung des Druckes sich die Zahlen dem Werte 46 nähern. Bei 100° wird der Wert 46 schon unter 2·3 cm Druck erreicht und bleibt dann bei weiterer Verminderung des Druckes konstant.

Gleichzeitig hiermit ändert sich die Farbe des Dampfes. Während bei niederen Temperaturen ein mässiges Gelbbraun zu beobachten ist, wird die Färbung immer dunkler rotbraun, je mehr man in das Gebiet der kleinen Dampfdichten gelangt, und schliesslich ist der Dampf schon in dünnen Schichten fast undurchsichtig schwarzrot. Beim Erkalten und Verdichten kehrt die frühere blasse Farbe zurück.

* Man kann diese Verhältnisse leicht anschaulich machen, wenn man zwei gleiche Röhren von etwa 2 cm Durchmesser unter gleichen Bedingungen mit Stickstoffperoxyddampf füllt, sie zuschmilzt und eine von ihnen erhitzt. Während die bei gewöhnlicher Temperatur erhaltene Röhre blassbraun aussieht, nimmt die erhitzte bald eine auffallend dunkle Färbung an. Dadurch, dass beide Röhren unter diesen Umständen unabhängig von der Temperatur die gleichen Stoffmengen enthalten, ist die Vergleichbarkeit gesichert.

Diese Erscheinungen erklären sich daraus, dass es zwei verschiedene Verbindungen von gleicher Zusammensetzung giebt, die polymer sind, indem die eine doppelt so viele Verbindungsgewichte der beiden Bestandteile enthält, als die andere. Die erste hat gemäss ihrer Dichte die Formel NO_2, die andere N_2O_4. Die erstere ist dunkel gefärbt und entsteht bei hoher Temperatur und geringem Druck; die andere ist fast farblos und bildet sich aus jener unter den umgekehrten Verhältnissen. Unter allen Umständen ist der Dampf des Stickstoffperoxyds ein Gemenge der beiden Formen, und aus seiner Dichte kann man die Anteile beider Formen berechnen.

* So ist bei 50° und 49·8 cm Druck das Normalgewicht D gleich 62 gefunden worden. Nennt man x den Bruchteil der Gesamtmenge dem Raume nach an NO_2, so ist der an N_2O_4 gleich $1-x$, und ein Gemenge

von beiden hat das Normalgewicht $D = x . 46 + (1 - x) 92$. Daraus ergiebt sich $x = \frac{92 - D}{46}$ und unter Einsetzung des obigen Wertes $D = 62$, $x = 0{\cdot}65$. Der Dampf enthielt somit unter diesen Umständen 0·65 Raumteile der einfachen Verbindung und 0·35 der doppelten. Da letztere so viel wiegen, wie 0·70 Raumteile der einfachen, so ist der Bruchteil der einfachen Verbindung dem Gewichte nach $\frac{0{\cdot}65}{0{\cdot}65 + 0{\cdot}70} = 0{\cdot}48$.

Es besteht also zwischen den beiden Formen NO_2 und N_2O_4 ein chemisches Gleichgewicht, demzufolge durch Temperatur und Druck das Mengenverhältnis der beiden Formen bestimmt wird. Sind zwei dieser Grössen gegeben, so ist es auch die dritte, d. h. bei einer gegebenen Temperatur und einem gegebenen Drucke kann nur ein bestimmtes Verhältnis zwischen beiden Bestandteilen bestehen. Soll andererseits bei einem bestimmten Drucke ein gegebenes Verhältnis der Bestandteile erreicht werden, so gehört dazu eine ganz bestimmte Temperatur.

Das Gesetz, welchem dieses Gleichgewicht unterliegt, ist durch die Formel

$$a^2/b = k$$

ausgedrückt, wo a die Konzentration der Form NO_2 und b die Konzentration der Form N_2O_4 bezeichnet; k ist eine Grösse, die von der Temperatur abhängig ist, dagegen bei konstanter Temperatur konstant bleibt. Sie heisst deshalb wohl auch die Gleichgewichtskonstante.

Unter der Konzentration ist die in Molen gerechnete Menge der vorhandenen Stoffe, dividiert durch das in ccm gemessene Volum, verstanden.

Die Gleichung besagt, dass, wenn durch Vermehrung des Gesamtraumes die Konzentrationen der beiden Formen vermindert werden, ihr Mengenverhältnis nicht unverändert bleibt. Wird z. B. der Raum so weit vermehrt, dass a auf seinen halben Wert herabgeht, so vermindert sich b nicht auch auf die Hälfte, sondern muss auf ein Viertel herabgehen, damit die Gleichung erfüllt bleibt. Es muss mit anderen Worten bei Vermehrung des Raumes, d. h. Verminderung des Druckes sich ein Teil der Form N_2O_4 in NO_2 verwandeln, wie das oben als experimentelles Ergebnis angegeben war.

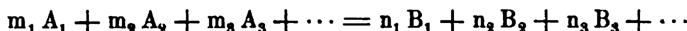
Überlegt man sich, dass durch die eben angegebene Umwandlung der dichteren Form in die weniger dichte der Druck grösser werden muss, als er ohne diese Umwandlung bleiben würde, so sieht man, dass die angegebene Formel dasselbe Gesetz wiedergiebt, welches S. 238 in qualitativem Sinne ausgesprochen wurde: es tritt bei der Änderung des Gebildes die Folge ein, welche sich dieser Änderung widersetzt. Vermindert man den Druck, so zerfällt etwas von dem dichteren Gase und hebt die Druckverminderung wieder teilweise auf. Vermindert man umgekehrt den Raum, so wächst der Druck nicht in dem Masse, wie in einem einfachen Gase, sondern es tritt etwas NO_2 zu N_2O_4 zusammen, und der Druck kann nicht so hoch werden.

Es ist ferner festgestellt worden, dass sich bei der Verbindung von NO_2 zu N_2O_4 Wärme entwickelt. Nach dem gleichen Prinzip wird daher bei steigender Temperatur der Vorgang eintreten, welcher sich der Erwärmung widersetzt, d. h. es wird N_2O_4 in NO_2 zerfallen, weil dieser Vorgang Wärme verbraucht. Die Erfahrung stimmt auch mit diesem Schlusse überein.

* Die Bildungswärme des Stickstoffperoxyds in seiner einfachen Form NO_2 beträgt -32 J, es verbraucht also Energie zu seiner Bildung. Bei dem Übergange in die andere Form N_2O_4 entwickelt sich Wärme $2NO_2 = N_2O_4 + 54$ J.

Das Gesetz der Massenwirkung. Die eben dargelegten Verhältnisse sind ein besonderer Fall eines allgemeinen Gesetzes, welches alle chemischen Gleichgewichtszustände regelt. Es lässt sich in folgender Gestalt aussprechen.

Sei ein chemischer Vorgang zwischen $m_1, m_2 \ldots$ Molen der Stoffe $A_1, A_2 \ldots$ und $n_1, n_2 \ldots$ Molen von $B_1, B_2 \ldots$ durch eine Gleichung von der Gestalt



$$m_1 A_1 + m_2 A_2 + m_3 A_3 + \cdots = n_1 B_1 + n_2 B_2 + n_3 B_3 + \cdots$$

gegeben, dann wird Gleichgewicht bestehen, wenn die Konzentrationen $a_1\, a_2\, a_3 \ldots b_1\, b_2\, b_3 \ldots$ der beteiligten Stoffe gewisse Werte erreicht haben. Diese Werte sind durch folgende Gleichung geregelt:

$$\frac{a_1^{m_1} \cdot a_2^{m_2} \cdot a_3^{m_3} \ldots}{b_1^{n_1} \cdot b_2^{n_2} \cdot b_3^{n_3} \ldots} = k.$$

Es kommen also die auf der einen Seite der Reaktionsgleichung stehenden Stoffe mit ihren Konzentrationen in den Zähler, und die auf der anderen Seite stehenden in den Nenner eines Bruches, wobei jede Konzentration so oft als Faktor erscheint, als die Zahl der Mole beträgt, mit der sie an der Reaktion teilnimmt. Es wird dabei vorausgesetzt, dass die Reaktionsgleichung in Molekular- oder Normalformeln geschrieben wird. Die Grösse k ist bei gegebener Temperatur konstant, d. h. unabhängig von den absoluten Werten der Konzentrationen, ist aber veränderlich mit der Temperatur.

Veränderliche Konzentrationen können nur gasförmige und gelöste Stoffe haben. Bei festen Stoffen und homogenen Flüssigkeiten ändert sich die Konzentration so wenig mit dem Drucke, dass ein Einfluss hiervon kaum je merklich ist. Daher werden in dem links stehenden Bruche in allen Fällen, wo sich feste Stoffe und homogene Flüssigkeiten am Gleichgewicht beteiligen, die entsprechenden Glieder in der Gleichung konstant und können auf die rechte Seite hinübergebracht werden, wo sie alle zusammen ein konstantes Produkt (für konstante Temperatur) bilden.

Diese einfache Gleichung ist die Grundlage der gesamten Lehre vom chemischen Gleichgewicht und kommt überall zur Anwendung, wo derartige Fragen zu behandeln sind.

* Als ein Beispiel ihrer Anwendung mag die genauere Erörterung des S. 103 erwähnten Falles dienen, wo es sich um das chemische Gleichgewicht zwischen Wasserdampf, Eisen, Eisenoxyd und Wasserstoff handelt. Das entstehende Eisenoxyd hat die Formel Fe_3O_4, und daher lautet die Gleichung:



$$4\,H_2O + 3\,Fe = 4\,H_2 + Fe_3O_4,$$

und die Gleichgewichtsgleichung:

$$a_1^4\,a_2^3\,/\,b_1^4\,b_2 = k.$$

Hier beziehen sich aber a_2 und b_2 auf feste Stoffe (Eisen und Eisenoxyd) und sind daher konstant. Bringt man sie nach rechts, so folgt $a_1^4\,/\,b_1^4 = b_2\,k\,/\,a_2^3$, oder indem man die vierte Wurzel zieht und den Ausdruck $\sqrt[4]{k\,b_2\,/\,a_2^3}$ gleich K setzt, $a_1\,/\,b_1 = K$. Es muss also das Verhältnis zwischen der Konzentration (oder dem Teildruck) des Wasserdampfes zu dem des Wasserstoffs bei gegebener Temperatur einen konstanten Wert haben, oder beide müssen proportional sein. Genau dies hat der Versuch ergeben.

Der Einfluss der Temperatur auf das chemische Gleichgewicht. Man findet oft die Vorstellung verbreitet, dass bei sehr hoher Temperatur alle chemischen Verbindungen in ihre Bestandteile zerfallen müssten, und dass deshalb an Orten, wo eine solche Temperatur herrscht, z. B. auf der Sonne, die chemischen Elemente nur unverbunden nebeneinander existieren können.

Fragt man den Versuch und die auf Grund der allgemeinen Energiegesetze entwickelte Theorie, so geben beide eine andere Antwort. Unter Benutzung des allgemeinen Prinzips des beweglichen Gleichgewichts, nach welchem bei jeder zwangsweisen Verschiebung eines Gleichgewichts Vorgänge entstehen, die sich dem Zwange widersetzen, wird man auch sagen müssen, dass bei höherer Temperatur die Reaktion eintreten wird, welche sich der Temperaturerhöhung widersetzt, d. h. welche Wärme verbraucht. Wenn alle chemischen Zersetzungen unter Wärmeverbrauch erfolgten, so würde es mit der oben angeführten Meinung seine Richtigkeit haben. Nun giebt es aber zahlreiche Stoffe (und die Sauerstoffverbindungen des Stickstoffs gehören fast alle zu diesen), welche aus ihren Elementen unter Energieaufnahme entstehen. Solche Verbindungen müssen gerade bei höherer Temperatur beständiger werden, und können daher durch Hitze nicht zerstört werden.

Beispiele für dies allgemeine Gesetz sind zahlreich bekannt. So nimmt bei steigender Temperatur der Dampfdruck einer jeden Flüssigkeit zu, d. h. es verdampft in dem gegebenen Raume mehr Flüssigkeit, weil die Verdampfung unter Wärmeaufnahme erfolgt. Fände man einmal eine Flüssigkeit, die sich unter Wärmeentwickelung in Dampf verwandelte, so müsste sie auch die Eigenschaft eines mit steigender Temperatur abnehmenden Dampfdruckes haben.

Betrachtet man die Gleichgewichtsgleichung S. 334 unter diesem Gesichtspunkte, so wird man sagen, dass bei steigender Temperatur diejenigen Stoffe sich vermehren müssen, die aus den auf der anderen Seite der Reaktionsgleichung stehenden unter Wärmeaufnahme sich bilden. Hieraus kann man immer den Sinn ersehen, in welchem sich ein chemisches Gleichgewicht mit steigender Temperatur verschieben wird.

In dem oben angeführten Beispiele wird durch die Einwirkung des Wasserdampfes auf das Eisen Wärme entwickelt, es bildet sich also umgekehrt Wasserdampf aus Eisenoxyd und Wasserstoff unter Wärmeaufnahme. Folglich muss mit steigender Temperatur das Verhältnis des Wasserdampfes zum Wasserstoff zunehmen, oder das Eisen wirkt mit steigender Temperatur immer weniger zersetzend auf den Wasserdampf. Auch dies hatte der Versuch ergeben, bevor die Theorie bekannt war.

Man hat diesen qualitativen Satz auch auf eine berechenbare Form gebracht. Von deren Entwickelung soll aber hier Abstand genommen werden, da die qualitative Form für die anzustellenden Anwendungen ausreicht.

Die Darstellung von Stickstoffperoxyd kann mittels des bereits erwähnten (S. 332) Vorganges erfolgen, indem Stickoxyd durch freien Sauerstoff in Peroxyd verwandelt wird. Man leitet die braunen Dämpfe, die durch die Einwirkung der Salpetersäure auf Metalle entstehen, nach dem Trocknen mit Sauerstoff zusammen durch eine Kältemischung, und regelt den Sauerstoffstrom so, dass ein Überschuss davon vorhanden ist. Durch Umdestillieren kann man den erhaltenen Stoff leicht reinigen. Oder man bedient sich der Zersetzung, die manche Metallnitrate in der Hitze erfahren. Bleinitrat giebt beispielsweise Stickstoffperoxyd nach folgender Gleichung:



$$2\,Pb(NO_3)_2 = 4\,NO_2 + O_2 + 2\,PbO.$$

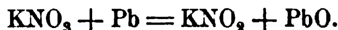
In Wasser löst sich das Peroxyd auf, wie bereits erwähnt wurde. Es bleibt indessen hierbei nicht unzersetzt, sondern zerlegt sich mit den Elementen des Wassers zu Salpetersäure und salpetriger Säure:



$$2\,NO_2 + H_2O = HNO_2 + HNO_3.$$

Salpetrige Säure. Wenn man Nitrate, z. B. Kaliumnitrat mit reduzierenden Stoffen behandelt, so verlieren sie Sauerstoff und gehen in die Salze einer anderen Säure über, welche salpetrige Säure genannt wird. Die neuen Salze heissen salpetrigsaure Salze oder Nitrite.

Am meisten wird für diese Reduktion metallisches Blei benutzt. Es wirkt nach der Formel:



$$KNO_3 + Pb = KNO_2 + PbO.$$

Durch Ausziehen mit Wasser lässt sich das leichtlösliche Kaliumnitrit vom schwerlöslichen Bleioxyd trennen. Kleine Mengen von Blei, die vermöge einer Nebenreaktion in Lösung gehen, werden durch Einleiten von Kohlendioxyd gefällt.

Versucht man aus dem Salze die Säure HNO_2 frei zu machen, so ergiebt sich, dass diese nicht für sich beständig ist. Beim Übergiessen von Kaliumnitrit mit Schwefelsäure entstehen braune Dämpfe, die zwar die Zusammensetzung eines Anhydrids der salpetrigen Säure N_2O_3 haben, sich aber als Gemenge von Stickoxyd und Stickstoffperoxyd erweisen. Leitet man diese Dämpfe in Wasser, so erhält man eine schwach blau gefärbte Lösung, die wahrscheinlich zum Teil salpetrige Säure enthält, die aber beständig Stickoxyd entwickelt und schliesslich in Salpetersäure übergeht, gemäss der Formel $3HNO_2 = 2NO + HNO_3 + H_2O$.

Dieselben Dämpfe erhält man auch aus Salpetersäure, wenn man diese mit Reduktionsmitteln unter bestimmten Umständen zersetzt. Nimmt man Säure von 1·30 bis 1·35 Dichte, und erwärmt sie mit Arsentrioxyd (S. 52), so nimmt letzteres aus der Salpetersäure ein Verbindungsgewicht Sauerstoff auf und die entstandene salpetrige Säure zerfällt in Wasser und die genannten braunen Dämpfe. Da diese zu vielen wichtigen chemischen Reaktionen, namentlich in der organischen Chemie dienen, so wird diese Darstellungsweise oft angewendet.

Kühlt man diese Dämpfe in einer Kältemischung ab, so erhält man eine blau bis grün gefärbte Flüssigkeit, aus der man durch gebrochene Destillation einen bei 3·5° siedenden Anteil von dunkelblauer Farbe (die namentlich bei tiefen Temperaturen rein hervortritt) absondern kann. Dieser hat die Zusammensetzung des Stickstofftrioxyds oder Salpetrigsäureanhydrids, und man kann ihn als diese Verbindung N_2O_3 ansehen.

Zur Erkennung des Ions NO_2' dient zunächst die allgemeine Reaktion auf Sauerstoffverbindungen des Stickstoffs mittels Eisenvitriol (S. 331). Von dem Ion NO_3' der Salpetersäure unterscheidet es sich leicht dadurch, dass sich aus den salpetrigsauren Salzen oder Nitriten schon beim Ansäuern mit irgend welchen anderen, stärkeren Säuren die braunen Dämpfe entwickeln, deren Beschaffenheit eben angegeben worden ist. Durch starke Oxydationsmittel kann man NO_2' in NO_3' überführen. Ein hierauf beruhendes massanalytisches Verfahren wird später beim Kaliumpermanganat angegeben werden.

Ferner tritt das Ion NO_2' mit Kobalt (S. 57) zu „komplexen" Salzen zusammen, welche zum Teil leicht zu erkennen sind. Doch dient dieser Vorgang viel mehr zur Erkennung des Kobalts, als zur Erkennung der salpetrigen Säure, und wird daher bei diesem Metall beschrieben werden.

Die Bildungswärme der salpetrigen Säure in verdünnter wässeriger Lösung aus den Elementen beträgt — 28 J, gemäss der Gleichung $H_2 + N_2 + 2O_2 + aq = 2HNO_2\,aq - 2 \times 28$ J.

Untersalpetrige Säure. Durch passend geregelte Reduktion der Nitrate kann man ihnen noch weiteren Sauerstoff entziehen, und gelangt dann zu den Hyponitriten oder den Salzen der untersalpetrigen Säure. Von den verschiedenen Methoden zu ihrer Darstellung ist theoretisch die durchsichtigste die mittels Natrium. Man löst dies Metall

in Quecksilber auf (das so erhaltene „Natriumamalgam“ wirkt viel mässiger auf andere Stoffe ein, als reines Natrium, und eignet sich daher für viele Darstellungen besser als dieses) und behandelt damit eine Lösung von Natriumnitrat oder -nitrit. Der Vorgang kann dann wie folgt formuliert werden:



$$2\,NaNO_3 + 8\,Na + 4\,H_2O = Na_2N_2O_2 + 8\,NaOH,$$

wenn man Natriumnitrat, und



$$2\,NaNO_2 + 4\,Na + 2\,H_2O = Na_2N_2O_2 + 4\,NaOH,$$

wenn man das Nitrit anwendet.

Aus dem Natriumsalz stellt man das schwerlösliche Silbersalz her, das man durch Auswaschen reinigt. Durch Zersetzen dieses Salzes mit Chlorwasserstoff unter Ausschluss von Wasser, indem man als Lösungsmittel Äther (eine organische Verbindung) benutzt, erhält man die untersalpetrige Säure, $H_2N_2O_2$, in Gestalt weisser Krystallblättchen, die sehr unbeständig sind und leicht explodieren. In Wasser löst sich der Stoff auf und giebt eine Lösung, die sich etwas länger hält, aber auch nur eine vorübergehende Existenz hat. Sie entwickelt bald ein Gas von der Zusammensetzung N_2O, welches das Anhydrid der untersalpetrigen Säure ist.

Derselbe Stoff N_2O, der den Namen Stickoxydul führt, entsteht unter vielen Umständen, die eigentlich untersalpetrige Säure ergeben sollten. Er ist sehr viel beständiger als diese, und es ist noch nicht gelungen, ihn umgekehrt in untersalpetrige Säure oder eines ihrer Salze zu verwandeln.

Stickoxydul wird gewöhnlich durch Erhitzen von Ammoniumnitrat hergestellt. Es muss bezüglich dieser Reaktion auf die nächste Abteilung über die Ammoniakverbindungen verwiesen werden; hier sollen die Eigenschaften dieses Stoffes angegeben werden.

Stickoxydul ist ein Gas, das aus zwei Verbindungsgewichten Stickstoff auf einem Sauerstoff besteht, und dem gemäss seiner Dichte 44 die Formel N_2O zukommt. Es ist farblos, von geringem, süsslichem Geruch und in Wasser ziemlich reichlich löslich. Bei Zimmertemperatur nimmt Wasser etwa ein gleiches Volum des Gases auf. Ebenso ist das Gas verhältnismässig leicht zu verflüssigen, da seine kritische Temperatur bei $+39^0$ liegt; der kritische Druck beträgt 78 Atm. Bei 0^0 beträgt der Dampfdruck 36 Atm., der Dampfdruck von einer Atmosphäre oder der gewöhnliche Siedepunkt liegt bei -90^0.

Stickoxydul giebt seinen Sauerstoffgehalt noch leichter ab, als Stickoxyd, so dass nicht nur Phosphor und hellbrennendes Holz darin weiterbrennt, sondern auch Kohle und Schwefel, wenn er vorher genügend erhitzt war. Dagegen verlischt Schwefel, wenn er ohne Erhitzen nur brennend in das Gas eingeführt wird.

Vom Blute wird Stickoxydul aufgenommen, und bewirkt dabei eine Betäubung; es wird daher zur Erzielung vorübergehender Narkosen

angewendet. Der Organismus ist nicht fähig, das Gas so zu zersetzen, dass sein Sauerstoffgehalt benutzbar wird; soll daher Stickoxydul längere Zeit eingeatmet werden, so muss man es mit Sauerstoff in demselben Verhältnis mischen, wie dieser in der Luft vorhanden ist.

Um sich aus den Elementen zu bilden, müsste Stickoxydul sehr viel Energie, 75 J, aufnehmen: $2N_2 + O_2 = 2N_2O - 2 \times 75$ J. Ebensoviel Energie wird bei seiner Zerlegung als Wärme entwickelt.

Nitroverbindungen. Die Säurewirkungen der Salpetersäure beruhen darauf, dass sich aus der Verbindung HNO_3 Wasserstoffion besonders leicht abspaltet. Mit Rücksicht auf den Umstand, dass andere sauerstoffhaltige Säuren, z. B. Schwefelsäure, auch solche Reaktionen zeigen, bei denen an Stelle von Wasserstoff Hydroxyl sich bethätigt, muss die Frage gestellt werden, ob auch in der Salpetersäure sich Sauerstoff und Wasserstoff gemeinsam als Hydroxyl bethätigen.

Der Umstand der starken elektrolytischen Dissociation der Salpetersäure lässt zunächst schliessen, dass wenn solche Vorgänge auftreten sollen, sie bei Abwesenheit von Wasser (welches ja die Bildung von Wasserstoffion veranlasst) zu erwarten sein werden. Dies trifft in der That zu.

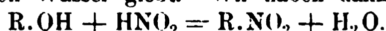
In der organischen Chemie giebt es eine sehr grosse Anzahl von Stoffen, die durch die Einwirkung der Salpetersäure auf wasserstoffhaltige Verbindungen entstehen, indem der Wasserstoff aus diesen mit Hydroxyl aus der Salpetersäure als Wasser austritt, während die aus der Salpetersäure übrigbleibende Gruppe NO_2 sich mit dem um ein Verbindungsgewicht Wasserstoff ärmeren Rest des organischen Stoffes vereinigt. Man nennt die Gruppe NO_2 die Nitrogruppe, und die nach der allgemeinen Reaktionsgleichung $RH + HNO_3 = RNO_2 + H_2O$ entstehende Verbindung RNO_2 eine Nitroverbindung.

* Äusserlich sieht dieser Vorgang ganz wie eine Salzbildung aus, zumal wenn man das Hydroxyl als in der Salpetersäure vorgebildet annimmt, und daher die Gleichung in der Gestalt $NO_2OH + HR = R.NO_2 + H_2O$ schreibt. Doch würde es zu Irrtümern führen, wenn man die Bedeutung dieser formalen Übereinstimmung so hoch anschlagen wollte, dass man beide Reaktionen als wesensgleich ansähe. Alsdann würde nämlich die Salpetersäure als die Base und die Wasserstoffverbindung RH als die Säure bei dieser Reaktion angesehen werden müssen.

* Der wesentliche Unterschied gegen eine gewöhnliche Salzbildung besteht eben darin, dass es sich hier nicht um eine Ionenreaktion im Sinne einer Salzbildung handelt, denn es ist weder die Wasserstoffverbindung RH eine Säure, noch die Salpetersäure eine Basis, noch endlich die entstehende Nitroverbindung ein Salz. Der Unterschied tritt zufolge dem oben Gesagten auch darin besonders deutlich hervor, dass die Bildung von Nitroverbindungen um so leichter erfolgt, je vollständiger das Wasser ausgeschlossen wird, und zwar sowohl ursprünglich vorhandenes, wie das Wasser, das durch die Reaktion selbst entsteht. Letzteres kann man durch wasserbindende Zusätze unschädlich machen;

als solcher dient gewöhnlich konzentrierte Schwefelsäure, und die Nitrierung oder Gewinnung einer Nitroverbindung wird daher meist bei Anwesenheit grösserer oder geringerer Mengen konzentrierter Schwefelsäure ausgeführt.

Ausser mittels Salpetersäure unter Austritt von Hydroxyl können Nitroverbindungen auch mittels salpetriger Säure unter Austritt von Wasserstoff entstehen. Damit ein solcher Austritt erfolgt, muss in dem Stoffe, der in die Nitroverbindung übergehen soll, ein entsprechender Anteil vorhanden sein, der mit dem Wasserstoff eine beständige Verbindung bildet. Dies wird in den meisten Fällen Hydroxyl sein, welches mit dem Wasserstoff Wasser giebt. Wir haben dann die Formel



$$R.OH + HNO_2 = R.NO_2 + H_2O.$$

* Auch diese Gleichung hat nur eine formale, keine sachliche Ähnlichkeit mit der Salzbildung; dies zeigt sich am deutlichsten aus der umgekehrten Rolle, welche die Gruppen NO_2 und R hierbei spielen.

Endlich können Nitroverbindungen entstehen, wenn man Stickstoffperoxyd auf solche Stoffe wirken lässt, welche fähig sind, unmittelbar durch Addition Verbindungen zu bilden. Die Reaktion entspricht der Bildung von Chloriden durch die Einwirkung von Chlor auf solche Stoffe, z. B. die Metalle.

Während in der organischen Chemie Nitroverbindungen sehr zahlreich bekannt sind, ist deren Anzahl unter den anorganischen Verbindungen verhältnismässig klein. Doch sind immerhin einige unter ihnen von genügender Wichtigkeit, um hier erörtert zu werden.

Nitroschwefelsäure. Die wichtigste anorganische Nitroverbindung ist die Nitrosulfonsäure oder Nitroschwefelsäure, deren Zusammensetzung und Reaktionen durch die Formel $SO_2{}^{OH}_{NO_2}$ ausgedrückt werden.

Um eine solche Verbindung zu erhalten, muss man entweder mit Salpetersäure auf die Wasserstoffverbindung des Radikals $SO_2(OH)$ oder mit salpetriger Säure auf die Hydroxylverbindung desselben Radikals einwirken. Beide Wege führen zum Ziele.

Die Wasserstoffverbindung von $SO_2(OH)$ ist nichts als die schweflige Säure (S. 288); aus schwefliger Säure und Salpetersäure müsste also Nitroschwefelsäure entstehen.

In der That erhält man diese Verbindung, wenn man an Stelle der schwefligen Säure deren Anhydrid, das Schwefeldioxyd, in konzentrierte Salpetersäure leitet. Man erreicht hierdurch den besonderen Vorteil, dass kein Wasser bei der Reaktion entsteht, und somit die von diesem herrührenden Störungen nicht zu befürchten sind. Der Vorgang erfolgt einfach nach der Gleichung $HNO_3 + SO_2 = SO_2{}^{OH}_{NO_2}$.

Ebenso führt der andere Weg zum Ziel. Leitet man salpetrige Säure (bez. Dämpfe, welche gleich ihr zusammengesetzt sind, S. 337) in die Hydroxylverbindung des Radikals $SO_2(OH)$, d. h. in konzentrierte

Schwefelsäure, so wird Nitroschwefelsäure neben Wasser gebildet; das letztere wird von der überschüssigen Schwefelsäure aufgenommen. Die Gleichung des Vorganges ist $SO_2(OH)_2 + HNO_2 = SO_2{}^{OH}_{NO_2} + H_2O$.

Ausser diesen beiden typischen Methoden giebt es noch eine Anzahl anderer, die sich aber im wesentlichen auf die genannten zurückführen lassen. Einige dieser Bildungsweisen werden noch Erwähnung finden.

Die Nitroschwefelsäure ist ein fester, krystallinischer Stoff von weisser Farbe, der bei 73° unter Zersetzung schmilzt. Er ist gegen Wasser sehr empfindlich, indem er sich mit diesem in Schwefelsäure und salpetrige Säure (die ihrerseits teilweise weiter zerfällt, S. 337) umsetzt: $SO_2(OH)NO_2 + H_2O = H_2SO_4 + HNO_2$. In konzentrierter Schwefelsäure löst er sich dagegen auf und bildet eine sehr beständige Lösung, die auch einige Verdünnung mit Wasser verträgt, indem sich entsprechende Gleichgewichte herstellen.

Die Verbindung führt auch den Namen Bleikammerkrystalle, denn sie entsteht leicht unter den Bedingungen, die in den Bleikammern bei der Fabrikation der Schwefelsäure vorhanden sind, wenn man es an Wasser fehlen lässt. Durch mehr Wasserdampf können die Bleikammerkrystalle, die bei gut geregeltem Betrieb nicht erscheinen, leicht wieder zum Verschwinden gebracht werden.

Ferner beruht die Zurückhaltung der wertvollen Stickstoffoxyde aus den abziehenden Gasen bei der Schwefelsäurefabrikation, die nach S. 294 durch Behandeln derselben mit konzentrierter Schwefelsäure im „Gay-Lussac-Turm" bewirkt wird, auf der Bildung der Nitroschwefelsäure unter diesen Umständen. Indem die „Nitrose", wie die hierbei entstehende Lösung von Nitroschwefelsäure in überschüssiger Schwefelsäure genannt wird, mit Wasser oder verdünnter „Kammersäure" gemischt wird, so findet die oben angegebene Zersetzung statt, und es entwickelt sich wieder salpetrige Säure. Man lässt diesen Vorgang vor dem Eintritt der Gase in die Bleikammern im „Gloverturm" stattfinden (S. 294).

*Man hat der Nitroschwefelsäure auch noch eine besondere Rolle bei der Schwefelsäurebildung in der Bleikammer zuschreiben wollen. Indessen ist diese Rolle einstweilen noch so hypothetisch, dass sie keiner eingehenden Schilderung bedarf.

Da in der Nitroschwefelsäure eines der beiden Verbindungsgewichte Wasserstoff der Schwefelsäure noch unverändert vorhanden ist, so wird man annehmen können, dass sie noch saure Eigenschaften haben wird. Indessen sind Salze dieser Säure nicht bekannt, und auch in wässeriger Lösung kann die Säure wegen ihrer Zersetzung mit Wasser nicht bestehen.

*Diese Zersetzung wird man so auffassen können, dass zuerst eine elektrolytische Dissociation der Säure HSO_3NO_2 unter Bildung des Anions SO_3NO_2' stattfindet. Dies Anion ist nicht beständig, sondern zersetzt

sich weiter mit Wasser nach der Gleichung $SO_3NO_2' + H_2O = HSO_4' + HNO_2$. Die beiden Zersetzungsprodukte erleiden ihrerseits noch weitere Umwandlungen; das erste Ion der Schwefelsäure zerfällt teilweise weiter in das zweite Ion und Wasserstoffion, und die salpetrige Säure erleidet den S. 337 geschilderten Zerfall in Stickoxyd und Salpetersäure.

* Dass die Nitroschwefelsäure so empfindlich gegen Wasser ist, rührt in diesem Falle wie in vielen anderen daher, dass sich durch die Einwirkung des Wassers sehr beständige Ionen bilden können.

Weitere Nitroverbindungen der Schwefelsäure. Ebenso, wie ein Hydroxyl der Schwefelsäure durch die Nitrogruppe ersetzt werden kann, müsste dies auch mit dem zweiten möglich sein, und man müsste die Existenz eines Dinitrosulfuryls $SO_2(NO_2)_2$ erwarten. Eine solche Verbindung müsste gemäss dem gegebenen Schema aus Schwefeldioxyd und Stickstoffperoxyd entstehen und wäre ganz ähnlich dem Sulfurylchlorid SO_2Cl_2 aufzufassen (S. 312). Indessen ist bisher ein solcher Stoff noch nicht bekannt.

Dagegen erhält man eine Dinitroverbindung der Pyroschwefelsäure, die dem Pyrosulfurylchlorid entspricht, wenn man Nitroschwefelsäure erwärmt. Sie verliert dann Wasser und giebt diese Verbindung nach der Gleichung $2SO_2(OH)(NO_2) - H_2O = S_2O_5(NO_2)_2$.

Man erhält denselben Stoff durch die Einwirkung von Stickoxyd auf Schwefeltrioxyd, wobei Schwefeldioxyd entweicht.

Das Dinitropyrosulfuryl ist eine den Bleikammerkrystallen ähnlich aussehende weisse krystallinische Masse, die bei 217° schmilzt und bei 360° siedet.

Königswasser. Durch Vermischen von Salpetersäure mit Salzsäure erhält man ein Reagens, welches zum Auflösen gewisser Metalle, wie Gold und Platin angewendet wird, die sich weder in Salpetersäure, noch in Salzsäure allein auflösen. Mit Rücksicht auf die erstgenannte Reaktion hat es von den Alchemisten den Namen Königswasser erhalten.

Die Wirkung des Königswassers beruht zunächst darauf, dass die Chlorwasserstoffsäure durch den Sauerstoff der Salpetersäure zu Chlor oxydiert wird, welches die genannten Metalle leicht angreift und sie in die Chloride verwandelt. Daneben bilden sich Chlorabkömmlinge der Stickstoffoxyde, die alsbald erwähnt werden sollen.

* Es bedarf der Erklärung, warum das Königswasser anscheinend ein stärkeres Oxydationsmittel ist, als seine Bestandteile, insbesondere die Salpetersäure. Dadurch, dass die letztere auf die Salzsäure oxydierend wirkt, und Chlor in Freiheit setzt, kann sich ihre freie chemische Energie nur vermindern und nicht vermehren.

* Die Antwort liegt in der Erwägung, dass die entstehenden Chlorverbindungen der genannten Metalle viel beständigerer Beschaffenheit sind, als die Nitrate, die bei der Einwirkung der Salpetersäure entstehen würden. Der Abfall zwischen den Ausgangsstoffen und dem Endprodukt ist also thatsächlich beim Königswasser grösser, als bei der Sal-

petersäure, nicht aber weil das Königswasser höher steht, als die Salpetersäure, sondern weil die Produkte seiner Einwirkung viel niedriger stehen.

Beim Erwärmen des Königswassers für sich entwickeln sich leichtflüchtige Stoffe, die aus Stickstoff, Chlor und Sauerstoff bestehen und Gemische verschiedener Verbindungen sind. Von Interesse sind unter diesen die Verbindungen NO_2Cl und $NOCl$, Nitrylchlorid und Nitrosylchlorid. Ihre Eigenschaften sind noch einigermassen zweifelhaft und sollen deshalb hier nicht angegeben werden. Dagegen soll betont werden, dass sie sich als die Chloride der Salpetersäure und der salpetrigen Säure auffassen lassen, in denen Hydroxyl durch Chlor ersetzt ist. Sie sind daher den Chloriden der Schwefelsäure (S. 311) vergleichbar.

Katalytische Wirkungen der Stickstoffoxyde. Wenn man Salpetersäure für Oxydationszwecke anwendet, so beobachtet man gewöhnlich die Erscheinung, dass die Wirkung anfangs sehr schwach ist; sie steigert sich dann, erreicht einen Höhepunkt und nimmt von dort wieder bis zur Unmerklichkeit ab.

Der letzte Teil dieses Vorganges ist leicht verständlich; überlegt man, dass durch den Oxydationsvorgang sowohl die Konzentration der Salpetersäure, wie auch meist die des zu oxydierenden Stoffes sich beständig vermindert, so muss man schliessen, dass auch die Geschwindigkeit des Vorganges (die mit der Konzentration der wirkenden Stoffe steigt und fällt) immer geringer werden muss.

Woher rührt nun diese anfängliche Beschleunigung? Ein Grund hierfür liegt darin, dass die Reaktion unter starker Wärmeentwickelung verläuft; es erhöht sich also die Temperatur, und da hierdurch die Reaktionsgeschwindigkeit notwendig steigt (S. 68), so kann ganz wohl die Steigerung durch die Temperaturerhöhung mehr austragen, als die Verminderung durch den Verbrauch der wirkenden Stoffe.

Wenn man aber den Einfluss der Temperaturerhöhung dadurch ausschliesst, dass man die erzeugte Wärme (z. B. durch Einstellen des Gefässes in eine Wassermasse von konstanter Temperatur) immer abführt, so beobachtet man immer noch eine sehr bedeutende anfängliche Beschleunigung. Diese rührt daher, dass die Geschwindigkeit, mit welcher die Salpetersäure ihre Oxydationswirkung ausübt, durch die Gegenwart ihrer Reduktionsprodukte, insbesondere des Stickstoffperoxyds sehr bedeutend katalytisch beschleunigt wird. Letzterer Stoff hat sich bereits als sehr wirksamer und wichtiger Beschleuniger bei der Schwefelsäurefabrikation, d. h. bei der Oxydation der schwefligen Säure durch freien Sauerstoff erwiesen (S. 294), und es ist noch eine Anzahl weiterer Fälle bekannt, in denen er als Oxydationsbeschleuniger wirkt.

Man wendet deshalb in solchen Fällen, wo die oxydierende Wirkung möglichst gesteigert werden soll, rote rauchende Salpetersäure an, d. h. eine Säure, welche niedere Oxyde, insbesondere Stickstoffperoxyd aufgelöst enthält. Man gewinnt sie, wenn man die Destillation der Sal-

petersäure bei hoher Temperatur durchführt (S. 326), oder auch, indem man ein wenig eines reduzierenden Stoffes (organische Substanz) bei der Destillation zusetzt.

Umgekehrt muss man in solchen Fällen, wo es sich um andere Wirkungen der Salpetersäure handelt, und Oxydation vermieden werden soll, möglichst von niederen Oxyden freie Säure benutzen. Man erkennt sie leicht an ihrer Farblosigkeit und kann aus gelber Säure diese niederen Oxyde, die leichter als Salpetersäure flüchtig sind, mittels Durchleitens eines trockenen Luftstromes entfernen. Dies kommt z. B. bei der Herstellung von Nitroverbindungen aus organischen Stoffen (S. 339) in Betracht.

Vergleich der Sauerstoffverbindungen des Stickstoffs mit denen der Halogene. Es besteht zwischen den Säuren, die sich vom Stickstoff durch Sauerstoffaufnahme ableiten, und den entsprechenden Verbindungen der Halogene eine auffallende Ähnlichkeit, die sich nicht nur in der übereinstimmenden Gestalt der Formeln, sondern auch in den Löslichkeits- und Beständigkeitsverhältnissen, sowie in der Isomorphie entsprechender Salze ausspricht. Die nachstehende Übersicht lässt diese Ähnlichkeiten hervortreten.

— — —	Überchlorsäure $HClO_4$
Salpetersäure HNO_3	Chlorsäure $HClO_3$
Salpetrige Säure HNO_2	Chlorige Säure $HClO_2$
Untersalpetrige Säure HNO	Unterchlorige Säure $HClO$
Stickstoffperoxyd NO_2	Chlorperoxyd ClO_2
Stickstoffoxyd NO	— — —
Stickoxydul N_2O	Chlormonoxyd Cl_2O.

In beiden Reihen nimmt die Beständigkeit mit steigendem Sauerstoffgehalte zu. Nur sind im allgemeinen die Chlorverbindungen weniger beständig, als die des Stickstoffs.

Die beiden Hauptverbindungen, Chlorsäure und Salpetersäure, bilden nur lösliche Salze.

Ammoniak. Stickstoff und Wasserstoff können sich zu einer Verbindung vereinigen, welche drei Verbindungsgewichte Wasserstoff neben einem Stickstoff enthält und gemäss ihrem Normalgewicht 17·1 die Formel NH_3 hat. Es ist ein gasförmiger Stoff, der sich leicht in Wasser auflöst, und einen scharfen, sehr charakteristischen Geruch hat.

Vermischt man Stickstoff und Wasserstoff in dem Verhältnis von einem Raumteil auf drei, und lässt einen elektrischen Funken durchschlagen, so findet keine explosive Bildung der Verbindung statt. Ebensowenig zerfällt Ammoniakgas explosiv, wenn man es erhitzt, oder einen elektrischen Funken durchschlagen lässt. Wohl aber finden in beiden Fällen Änderungen statt; im ersten entsteht etwas Ammoniak, im anderen wird welches zersetzt. Lässt man die Einwirkung längere Zeit stattfinden, so stellt sich schliesslich in beiden Gasen der gleiche Zustand

her, indem etwa 0·02 der Gesamtmenge als Ammoniak, der übrige Anteil von 0·98 aber in Gestalt der unverbundenen Elemente vorhanden sind. Dies ist also das chemische Gleichgewicht zwischen den Stoffen, das sich unter den genannten Umständen herstellt, und zwar vermöge einer äusserst langsam verlaufenden Reaktion.

Entfernt man das Ammoniak in dem Masse, wie es entsteht, aus dem Gemenge, so kann man schliesslich alles in Verbindung bringen. Dies geschieht beispielsweise, wenn man eine Säure mit dem Gase in Berührung hält. Durch Säuren wird Ammoniak aufgenommen, und wenn man den Funken durch das Gasgemenge dauernd schlagen lässt, während es sich über einer Säure befindet, so verschwindet schliesslich alles Gas.

Wie aus der Gleichung



$$N_2 + 3H_2 = 2NH_3$$

hervorgeht, vermindert sich das Volum bei dem Übergange der Elemente in die Verbindung von 4 auf 2, also auf die Hälfte. Die umgekehrte Änderung findet statt, wenn man das Gas zersetzt.

Die Energieänderung bei dem Vorgange wird durch die Gleichung $N_2 + 3H_2 = 2NH_3 + 2 \times 50$ J ausgedrückt.

Von Wasser wird das Ammoniak sehr reichlich aufgenommen, etwa 800 Volume oder 0·6 Gewichtsteile bei Zimmertemperatur. Doch folgt es noch einigermassen dem Henryschen Gesetze, insbesondere bei höherer Temperatur. Durch Kochen lässt es sich vollständig aus der Lösung entfernen. Hieraus geht mit Notwendigkeit hervor, dass alle Lösungen von Ammoniak einen niedrigeren Siedepunkt haben müssen, als reines Wasser. Denn gäbe es eine Lösung von höherem Siedepunkte, so müsste diese bei der Destillation zurückbleiben und schliesslich mit unveränderter Zusammensetzung übergehen.

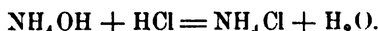
Die wässerige Lösung des Ammoniaks bläut rotes Lackmuspapier und enthält also einen basischen Stoff. Da in solchen das Ion Hydroxyl, OH', vorhanden sein muss, so muss man annehmen, dass im Wasser das Ammoniak wenigstens teilweise in eine hydroxylhaltige Verbindung übergegangen ist. Dies kann nur durch die Aufnahme der Elemente des Wassers geschehen, und daher ist eine Verbindung von der allgemeinen Formel $NH_3 + nH_2O$ vorhanden. Alle bekannten Thatsachen sprechen dafür, dass die Zahl $n = 1$ ist, und dass die Verbindung somit $NH_3 + H_2O$ oder unter Hervorhebung des Hydroxyls NH_4OH zu schreiben ist.

Ebenso, wie wir das zusammengesetzte Ion der Salpetersäure NO_3' als dem einfachen Ion Cl' der Salzsäure ähnlich erkannt haben, so schliessen wir, dass in der Lösung des Ammoniaks neben Hydroxyl das zusammengesetzte Kation $NH_4^{\cdot}$ vorhanden ist, das dem Natriumion $Na^{\cdot}$ entspricht. Da es mit nur einem Hydroxyl verbunden ist, so ist es einwertig wie Kalium- oder Natriumion. Auch in anderen Beziehungen, namentlich in der Krystallform entsprechender salzartiger Verbindungen ist das Ion $NH_4^{\cdot}$ oder Ammoniumion dem Kaliumion sehr ähnlich.

Man muss daher das Ammoniak NH_3 als das Anhydrid des Ammoniumhydroxyds, NH_4OH, ansehen. Es ist noch nicht gelungen, das Ammoniumhydroxyd in reinem Zustande herzustellen, ebenso wie man nur das Anhydrid der schwefligen Säure SO_2 und nicht die schweflige Säure H_2SO_3 selbst kennt. Über seine Existenz, oder vielmehr die Existenz des Ions $NH_4^{\cdot}$ oder Ammonium besteht aber ebensowenig ein Zweifel, wie über die Existenz des Ions der schwefligen Säure SO_3''.

Diese Sicherheit stützt sich hauptsächlich darauf, dass es eine sehr grosse Anzahl von Salzen giebt, die sich aus Ammoniak und Säuren herstellen lassen, und die sämtlich das Ion $NH_4^{\cdot}$ enthalten. Diesem kommt ebenso eine Reihe bestimmter Eigenschaften zu, wie irgend einem anderen einfachen oder zusammengesetzten Ion.

Wirkt beispielsweise eine wässerige Lösung von Ammoniak auf eine Lösung von Chlorwasserstoffsäure ein, so geht die gewöhnliche Salzbildung aus Säure und Base vor sich (S. 206), entsprechend der Gleichung



$$NH_4OH + HCl = NH_4Cl + H_2O.$$

Da sich bei der Reaktion der Säuren auf Ammoniumhydroxyd gerade ebensoviel Wasser abscheidet, als zur Bildung von Ammoniumhydroxyd aus Ammoniak und Wasser verbraucht wird, so folgt, dass dieses Wasser überhaupt zur Salzbildung entbehrlich ist, und dass man dasselbe Salz erhält, wenn man Ammoniak einfach mit der Säure zusammentreten lässt. Beispielsweise:



$$NH_3 + HCl = NH_4Cl.$$

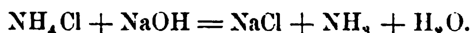
Dieser Vorgang findet in der That statt, und man kann ihn sehr anschaulich machen, wenn man in einen weiten Glascylinder nebeneinander eine Schale mit konzentrierter Salzsäure und eine mit Ammoniaklösung stellt. Beide Stoffe treffen sich im gasförmigen Zustande, und da die entstehende Verbindung NH_4Cl oder Chlorammonium nicht bei Zimmertemperatur flüchtig ist, so scheidet sie sich in Gestalt eines dichten weissen Nebels aus, der eine Wolke über beiden Schalen bildet.

* Die Nebelbildung findet bereits bei so kleinen Mengen Ammoniak in sichtbarer Weise statt, dass man sich ihrer zum Nachweise des Ammoniaks bedient. Bringt man einen mit Salzsäure befeuchteten Glasstab an die Mündung eines Gefässes, in dem sich Ammoniakgas entwickelt, so verrät sich dieses alsbald durch die Nebelbildung.

In der wässerigen Lösung des Ammoniaks befindet sich nur ein kleiner Teil dieses Stoffes im Zustande des dissociierten Hydroxyds. Dies geht daraus hervor, dass die basischen Eigenschaften dieser Lösung bei weitem nicht so stark entwickelt sind, wie z. B. in einer entsprechenden Lösung von Natriumhydroxyd. Die elektrische Leitfähigkeit, die das bequemste Mass der vorhandenen Ionen ist, ergiebt, dass in einer Lösung von 1 % Ammoniak nur etwa 0·005 des Ammoniumhydroxyds, das sich aus diesem bilden könnte, in Ammoniumion und Hydroxylion gespalten ist. Ebenso geht aus der annähernden Geltung

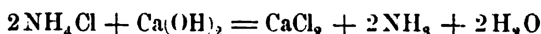
des Henryschen Absorptionsgesetzes hervor, dass das gelöste Ammoniak zum grössten Teil als solches (oder als einfaches Hydrat) gelöst und kein erheblicher Teil in Ionen zerfallen ist. Bei der Salzsäure, wo das Umgekehrte der Fall ist, sind auch die Abweichungen vom Henryschen Gesetze sehr gross (S. 188). Auch durch viele andere Erscheinungen, die später erörtert werden sollen, zeigt sich, dass Ammoniak eine ziemlich schwache, d. h. nicht viel Hydroxylion bildende Basis ist.

Man stellt das Ammoniak aus den Ammoniaksalzen her, die in grossen Mengen als Nebenprodukte bei der Gasfabrikation gewonnen werden, indem man sie mit einer anderen Basis erwärmt. Es entsteht dann zunächst Ammoniumhydroxyd; da dieses aber nicht beständig ist, so zerfällt es alsbald in Ammoniak und Wasser, von denen das erste gasförmig entweicht. So giebt beispielsweise Chlorammonium und Natron Ammoniak nach folgender Gleichung:



$$NH_4Cl + NaOH = NaCl + NH_3 + H_2O.$$

In der Technik wendet man statt des Natrons das wohlfeilere Calciumhydroxyd an. Da Calcium zweiwertig ist, so geht der Vorgang nach dem Schema



$$2NH_4Cl + Ca(OH)_2 = CaCl_2 + 2NH_3 + 2H_2O$$

vor sich.

Das Ammoniakgas wird in Wasser geleitet und in Gestalt der wässerigen Lösung aufbewahrt oder versendet. Diese Lösung wird meist kurzweg Ammoniak, auch Salmiakgeist (nach dem Ausgangsmaterial Chlorammonium, das den alten Namen Salmiak führt) genannt. Die Lösung riecht stark nach dem Gase, und lässt es bei gesteigerter Temperatur je nach dem Sättigungsgrade mehr oder weniger leicht entweichen. Sie ist das bequemste Ausgangsmaterial zur Gewinnung des Gases, da man sie nur zu erwärmen braucht. Mitgenommene Wasserdämpfe werden beseitigt, indem man das Gas über festes Natriumhydroxyd leitet.

Da die kritische Temperatur des Ammoniakgases bei 130° liegt, so lässt es sich bei gewöhnlicher Temperatur durch Druck verflüssigen. Dies geschieht bei 10° durch einen Druck von 6 bis 7 Atmosphären; der Siedepunkt für Atmosphärendruck liegt bei —33·5°. Bei tieferer Temperatur erstarrt die farblose Flüssigkeit zu einer weissen Masse, die bei — 74° schmilzt.

Wegen seiner günstigen Verflüssigungsverhältnisse dient Ammoniak in grossem Massstabe für Kältemaschinen zur Erzeugung niedriger Temperaturen. Das Prinzip ist, dass man durch Druck Ammoniak verflüssigt, und die dabei erzeugte Wärme durch Kühlwasser von gewöhnlicher Temperatur abführt. Das flüssige Ammoniak wird dann zum Verdampfen gebracht, wobei es Wärme aufnimmt; die Wärme wird einer schwer gefrierenden Salzlösung entzogen. Diese gelangt dadurch auf die erforderliche niedrige Temperatur und wird an die Orte geführt, wo die Kälte zur Verwendung kommen soll. Das verdampfte Ammoniak

gelangt wieder in die Pumpe zurück, ebenso die Salzlösung, nachdem sie zur Abkühlung gedient, und dadurch ihre Temperatur wieder erhöht hat.

Fig. 93 giebt eine schematische Darstellung einer Ammoniakkältemaschine, wie sie gegenwärtig fast ausschliesslich angewendet wird. P ist die Pumpe, die mit den Druckventilen D und den Saugventilen S ausgestattet ist. Sie befördert das Ammoniak nach dem Kühler K, wo es verflüssigt und auf die Temperatur des Kühlwassers gebracht wird. Durch das Regulierventil R gelangt das flüssige Ammoniak in den Verdampfer V, wo es durch die Pumpe vergast wird; in dem Verdampfer zirkuliert die Salzlösung, die durch F aus- und in erwärmtem Zustande durch E wieder eintritt. Auf diese Weise ist ein vollständiger Kreislauf erzielt.

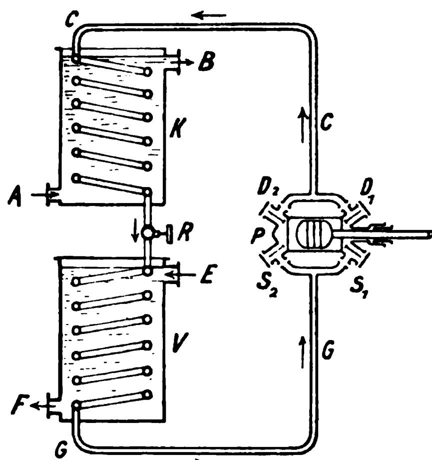
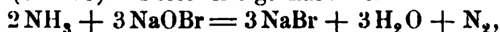


Fig. 93.

Da die Wärme nicht von selbst von niederer Temperatur zu höherer geht, so ist dazu Arbeit erforderlich, die von der Maschine geleistet wird, welche die Pumpe P bethätigt. Der Arbeitsverbrauch wächst mit der Wärmemenge, die von der Salzlösung aufzunehmen ist, und mit der Temperaturerniedrigung, die erreicht werden soll.

Um die chemische Zusammensetzung des Ammoniaks zu zeigen, bedient man sich der Zersetzung desselben durch Natriumhypobromit oder „Bromlauge" (S. 235). Diese erfolgt nach der Formel



$$2\,NH_3 + 3\,NaOBr = 3\,NaBr + 3\,H_2O + N_2,$$

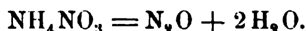
indem der Wasserstoff des Ammoniaks durch den Sauerstoff des Hypobromits oxydiert, und der Stickstoff gasförmig abgeschieden wird. Man fängt über Quecksilber eine gemessene Menge Ammoniakgas auf und bringt dann etwas Wasser dazu. Das sehr schnelle Ansteigen des Quecksilbers zeigt die grosse Geschwindigkeit, mit der das Gas vom Wasser gelöst wird. Dann wird etwas Bromlauge (10 g Natron in 100 g Wasser gelöst und unter Kühlen 6 ccm Brom zugefügt) mit Hilfe einer am unteren Ende gekrümmten Pipette zu der Lösung gebracht, worauf sich Stickstoff entwickelt, welcher das halbe Volum des Ammoniaks (nach Herstellung des früheren Druckes) einnimmt und mittels seiner Eigenschaft, weder zu verbrennen noch die Verbrennung zu unterhalten, gekennzeichnet werden kann.

Vermöge seines Wasserstoffgehaltes ist Ammoniak brennbar, doch ist seine Verbrennungsgeschwindigkeit zu gering, als dass ein Strom des

Gases an der Luft fortbrennen könnte. Wohl aber geschieht dies in reinem Sauerstoff. Erwärmt man konzentrierte Ammoniaklösung in einem Gläschen, bis sich reichlich Gas entwickelt, und leitet Sauerstoff auf die Oberfläche der Flüssigkeit, so lässt sich das Gasgemenge entzünden. Um das Sauerstoffrohr bildet sich eine grünliche Flamme, die unter pfeifendem Geräusch brennt. Das Ammoniak verbrennt nicht zu Stickstoff, sondern zu salpetriger und Salpetersäure, die sich mit dem überschüssigen Ammoniak zu den entsprechenden Salzen verbinden.

Ferner befördert erwärmtes Platin katalytisch die Verbrennung des Ammoniaks. Hängt man eine erhitzte Platindrahtlocke in ein Gemenge von Sauerstoff (bez. Luft) und Ammoniak, so glüht sie weiter, und es bilden sich Nebel von Ammoniumnitrat und -nitrit.

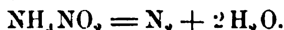
Von den Ammoniumsalzen ist das der Salpetersäure und das der salpetrigen Säure hier von besonderer Bedeutung. Ersteres bildet grosse, sehr leicht in Wasser sich auflösende und dabei eine bedeutende Kälte erzeugende Krystalle, die auf glühenden Kohlen verpuffen, und beim vorsichtigen Erhitzen glatt in Wasser und Stickoxydul zerfallen:



$$NH_4NO_3 = N_2O + 2H_2O.$$

Dies ist die bequemste und gebräuchlichste Darstellung des Stickoxyduls (S. 338).

In ähnlicher Weise, nur sehr viel leichter, zerfällt Ammoniumnitrit:



$$NH_4NO_2 = N_2 + 2H_2O.$$

Es bildet sich also Wasser und Stickstoff. Der Vorgang erfolgt sehr leicht; schon unterhalb der Siedetemperatur des Wassers geht er stürmisch vor sich.

Man braucht das Ammoniumnitrit zu diesem Zwecke nicht erst rein darzustellen, sondern es genügt, die Ionen $NH_4^{\cdot}$ und NO_2' zusammenzubringen, d. h. ein lösliches Nitrit (z. B. käufliches Natriumnitrit) mit einem Ammoniumsalz (z. B. Ammoniumsulfat) in wässeriger Lösung zu erwärmen, um einen regelmässigen Strom von Stickstoff zu haben.

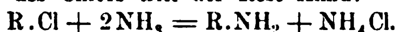
Es ist behauptet worden, dass auch die umgekehrte Reaktion, die Verbindung des freien Stickstoffs mit Wasser zu Ammoniumnitrit, stattfinde, namentlich beim Verdampfen von Wasser an der Luft. Zwar ist allgemein zuzugeben, dass jeder chemische Vorgang, der in einem bestimmten Sinne stattfindet, auch im entgegengesetzten Sinne verläuft; es handelt sich immer nur um die Frage, wieviel sich bildet. Wiewohl genaue Messungen noch nicht vorliegen, lässt sich doch schätzungsweise sagen, dass die Bildung des Ammoniumnitrits aus Stickstoff und Wasser höchst wahrscheinlich nur in ausserordentlich geringem Betrage erfolgen wird, so dass es sehr zweifelhaft erscheint, ob man die entstehenden Mengen wird nachweisen können, bez. ob das etwa gefundene Ammoniumnitrit auf diese Weise entstanden ist.

Amidverbindungen. Wenn man Kalium in Ammoniakgas erwärmt, so verwandelt es sich in eine weisse Masse, deren Schmelze blau

aussieht; dabei wird Wasserstoff entwickelt. Diese Masse hat die Zusammensetzung KNH_2 und entsteht nach der Reaktion $2K + 2NH_3 = 2KNH_2 + H_2$.

Ähnlich wie im Chlorwasserstoff HCl und im Wasser H_2O ein Verbindungsgewicht Wasserstoff durch Kalium (oder ein anderes Metall) ersetzt werden kann, ist es beim Ammoniak H_3N möglich. Doch wird dieser Ersatz stufenweise schwieriger; während die meisten Metalle Wasserstoff aus der Salzsäure verdrängen können, sind nur wenige dazu beim Wasser im stande, und beim Ammoniak haben nur die Alkalimetalle diese Fähigkeit. Auch ist die entstandene Verbindung ziemlich unbeständig; sie zersetzt sich bei stärkerem Erhitzen und verwandelt sich in Berührung mit Wasser in Kaliumhydroxyd und Ammoniak, ähnlich wie sich ein Metallhydroxyd bei der Berührung mit Salzsäure in ein Metallchlorid und Wasser verwandelt.

Der durch Verlust eines Verbindungsgewichtes Wasserstoff aus dem Ammoniak entstehende Rest NH_2 hat in vielen Verbindungen eine ähnliche Bedeutung, wie der Rest des Wassers, Hydroxyl. Er führt den Namen Amid, so dass die Verbindung KNH_2 Kaliumamid heisst, und kommt in vielen zusammengesetzten Stoffen vor. Da er durch den Verlust von einem Wasserstoff aus dem Ammoniak entstanden ist, so ist er einwertig und kann an die Stelle von Wasserstoff, Chlor oder Hydroxyl treten. Am leichtesten erhält man Amidverbindungen aus unbeständigeren Chlorverbindungen, indem man auf diese mit Ammoniak einwirkt. Das Chlor tritt dann mit Wasserstoff verbunden als Chlorwasserstoff aus, der sich meist alsbald mit weiterem Ammoniak zu Chlorammonium verbindet, und an die Stelle des Chlors tritt der Rest Amid:



$$R.Cl + 2NH_3 = R.NH_2 + NH_4Cl.$$

Ein zweiter Weg zur Gewinnung von Amidverbindungen besteht in der Einwirkung des Ammoniaks auf Hydroxylverbindungen: $R.OH + NH_3 = R.NH_2 + H_2O$. Die Einwirkung erfolgt meist erst bei höherer Temperatur.

So erhält man beispielsweise durch die Einwirkung von Ammoniak auf Sulfurylchlorid das Sulfurylamid, gewöhnlich kurz Sulfamid genannt: $SO_2Cl_2 + 4NH_3 = SO_2(NH_2)_2 + 2NH_4Cl$. Um die Temperatur nicht zu hoch steigen zu lassen, löst man das Sulfurylchlorid in einem passenden Lösungsmittel und leitet das Ammoniak langsam ein.

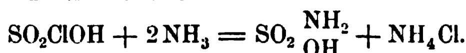
Das Sulfamid ist eine farblose krystallinische Verbindung, die sich leicht in Wasser löst und nicht mehr die sauren Eigenschaften der Schwefelsäure zeigt. Auch leitet die Lösung nicht merklich den elektrischen Strom, da der Stoff kein Salz ist.

Beim Aufbewahren der wässerigen Lösung nimmt langsam die Leitfähigkeit zu, zum Zeichen, dass sich ein Salz bildet. Dies geschieht durch Wasseraufnahme: $SO_2(NH_2)_2 + 2H_2O = (NH_4)_2SO_4$. Es bildet sich also Ammoniumsulfat.

Diese Reaktion ist allgemein: durch die Einwirkung des Wassers gehen die Amidverbindungen in Hydroxylverbindungen plus Ammoniak

über. Es ist dies die Umkehrung der oben (S. 350) angegebenen Bildungsweise der Amidverbindungen; die Umkehrung erfolgt auf Grund des Gesetzes der Massenwirkung. Wird das Wasser entfernt, so kann aus der Hydroxylverbindung und Ammoniak sich das Amid bilden; ist umgekehrt Wasser im Überschuss zugegen, so führt es die Amidverbindung in die Hydroxylverbindung über.

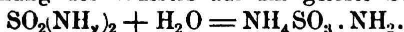
Man kann fragen, ob nicht zwischen dem Sulfamid und dem Ammoniumsulfat eine Zwischenstufe vorhanden ist, wie die Chlorsulfonsäure eine Zwischenstufe zwischen dem Sulfurylchlorid und der Schwefelsäure ist. Dies ist in der That der Fall. Aus Chlorsulfonsäure und Ammoniak bildet sich die Sulfaminsäure:



$$SO_2ClOH + 2NH_3 = SO_2{}^{NH_2}_{OH} + NH_4Cl.$$

Entsprechend dem noch vorhandenen Säurewasserstoff ist die Sulfaminsäure oder Amidoschwefelsäure eine einbasische Säure. Sie ist ein farbloser, gut krystallisierender Stoff, der sich mit saurer Reaktion leicht in Wasser auflöst; die Lösung ist indessen eine schwächere Säure, als die Schwefelsäure. Dies ist eine allgemeine Erscheinung; der Eintritt eines Amidrestes schwächt die sauren Eigenschaften ab.

Sulfaminsäure entsteht in Gestalt ihres Ammoniaksalzes bei der allmählichen Einwirkung des Wassers auf das gelöste Sulfamid:

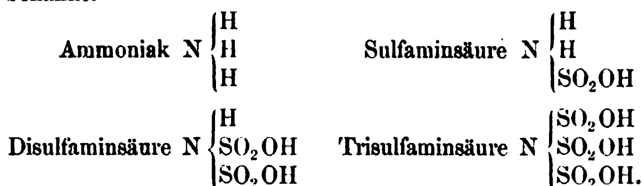


$$SO_2(NH_2)_2 + H_2O = NH_4SO_3 . NH_2.$$

Durch diese Reaktion kennzeichnet sich die Sulfaminsäure noch deutlicher als die Zwischenstufe zwischen dem Sulfamid und der Schwefelsäure.

Die Sulfaminsäure entsteht noch durch eine Anzahl anderer Reaktionen, die zum Teil später erwähnt werden sollen.

Man kann die Sulfaminsäure auch als einen Abkömmling des Ammoniaks ansehen, der dadurch entstanden ist, dass ein Wasserstoff desselben mit einem Hydroxyl der Schwefelsäure als Wasser ausgetreten ist, während die beiden Reste NH_2 und HSO_3 sich verbunden haben. Man kann sich fragen, ob nicht die gleiche Reaktion mehrfach am Ammoniak stattfinden kann, so dass zwei und drei Wasserstoffe desselben den gleichen Austausch erfahren. Dies ist der Fall, und es sind folgende Stoffe bekannt:



Ammoniak $N\begin{cases}H\\H\\H\end{cases}$ Sulfaminsäure $N\begin{cases}H\\H\\SO_2OH\end{cases}$

Disulfaminsäure $N\begin{cases}H\\SO_2OH\\SO_2OH\end{cases}$ Trisulfaminsäure $N\begin{cases}SO_2OH\\SO_2OH\\SO_2OH.\end{cases}$

Auf die Darstellung und Eigenschaften dieser Stoffe soll nicht näher eingegangen werden; vielmehr sind sie nur erwähnt worden, um zu zeigen, wie durch Analogieschlüsse, indem man aus der Möglichkeit einer bestimmten Reaktion die Möglichkeit ähnlicher Reaktionen ver-

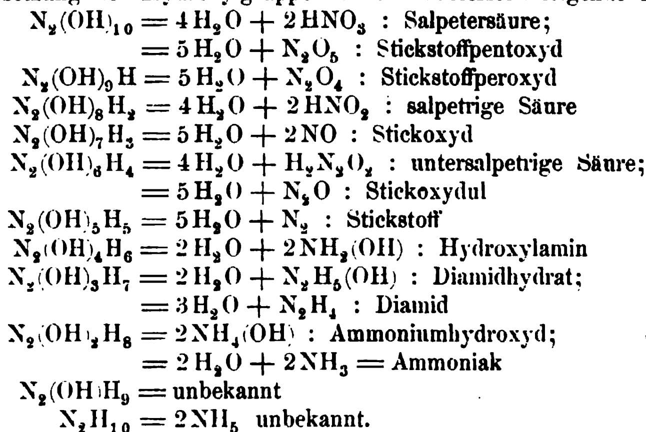
mutet, Anhaltspunkte für die Aufsuchung neuer Stoffe gegeben werden können. Solche Schlüsse führen zwar nicht immer zu einem positiven Ergebnisse, da Umstände vorhanden sein können, welche die fragliche Analogie als unzutreffend oder unausführbar ergeben. Doch hat sich das Verfahren in so vielen Fällen als brauchbar erwiesen, dass es eines der wichtigsten Hilfsmittel für den Fortschritt der Wissenschaft in der Richtung der Kenntnis neuer Verbindungen darstellt.

Mit den genannten Stoffen ist die Liste der Stickstoffabkömmlinge der Schwefelsäure nicht abgeschlossen, doch muss auf die Erörterung weiterer Einzelheiten hier verzichtet werden.

* Ebenso wie die Schwefelsäure können noch viele andere Hydroxylverbindungen Amide und ähnliche Abkömmlinge bilden. So giebt es beispielsweise ein Amid der Salpetersäure, NO_2NH_2, das auf einem hier nicht zu erörternden Wege erhalten wird, und eine krystallinische weisse Masse bildet, welche sich bei 70° schnell in Wasser und Stickoxydul zersetzt. Wegen dieser Zersetzlichkeit kann man es nicht durch Erhitzen von Ammoniumnitrat erhalten, während sonst die Erhitzung der Ammoniaksalze ein ziemlich allgemeines Verfahren zur Gewinnung der Säureamide ist.

*** Andere Sauerstoff-Wasserstoffverbindungen des Stickstoffs.** Ausser den bisher beschriebenen Verbindungen des Stickstoffs giebt es noch eine Anzahl weiterer, die Wasserstoff und Sauerstoff gleichzeitig enthalten. Die Gesamtheit dieser Stoffe lässt sich an folgendem Schema übersehen.

Die höchste Oxydationsstufe des Stickstoffs, die Salpetersäure, lässt sich unter Zufügung von $2H_2O$ formal als eine Verbindung von Stickstoff mit 5 Hydroxylgruppen betrachten: $HNO_3 + 2H_2O = N(OH)_5$. Verdoppelt man die Formel, um auch für die Stickstoffverbindungen mit 2N einen Ausdruck zu gewinnen, so ergiebt sich mittels stufenweiser Ersetzung der Hydroxylgruppen durch Wasserstoff folgende Reihe:



$N_2(OH)_{10} = 4H_2O + 2HNO_3$: Salpetersäure;
$= 5H_2O + N_2O_5$: Stickstoffpentoxyd
$N_2(OH)_9H = 5H_2O + N_2O_4$: Stickstoffperoxyd
$N_2(OH)_8H_2 = 4H_2O + 2HNO_2$: salpetrige Säure
$N_2(OH)_7H_3 = 5H_2O + 2NO$: Stickoxyd
$N_2(OH)_6H_4 = 4H_2O + H_2N_2O_2$: untersalpetrige Säure;
$= 5H_2O + N_2O$: Stickoxydul
$N_2(OH)_5H_5 = 5H_2O + N_2$: Stickstoff
$N_2(OH)_4H_6 = 2H_2O + 2NH_2(OH)$: Hydroxylamin
$N_2(OH)_3H_7 = 2H_2O + N_2H_5(OH)$: Diamidhydrat;
$= 3H_2O + N_2H_4$: Diamid
$N_2(OH)_2H_8 = 2NH_4(OH)$: Ammoniumhydroxyd;
$= 2H_2O + 2NH_3 =$ Ammoniak
$N_2(OH)H_9 =$ unbekannt
$N_2H_{10} = 2NH_5$ unbekannt.

Das Ammoniak erscheint hiernach als das letzte bekannte Glied der Reduktionsreihe der Salpetersäure, und zwischen ihm und dem Stickstoff, welcher in der Mitte liegt, sind noch zwei Stufen vorhanden, die bekannt sind, und denen die Namen Hydroxylamin und Diamid (oder Hydrazin) gegeben worden sind.

Hydroxylamin, NH_3O, entsteht durch Reduktion der Salpetersäure oder anderer Sauerstoffverbindungen des Stickstoffs unter verschiedenartigen Umständen. Man erhält es meist in Gestalt seines salzsauren Salzes, aus dem man durch Zerlegung mit einer Base unter Ausschluss von Wasser und Destillation im luftverdünnten Raume die reine Verbindung erhalten kann. Hydroxylamin ist ein krystallinischer Stoff, der bereits bei 33° schmilzt und sehr zersetzlich ist. In der Hitze zerfällt er unter Explosion, bei mässiger Temperaturerhöhung unter stürmischer Gasentwickelung.

In Wasser löst sich Hydroxylamin zu einer alkalisch reagierenden Flüssigkeit auf. Leichter erhält man die wässerige Lösung, indem man Salze des Hydroxylamins durch passende Basen zersetzt, z. B. das Sulfat durch Barymhydroxyd (S. 299). Die wässerige Lösung lässt bei der Destillation einen Teil des Hydroxylamins mit den Dämpfen übergehen.

In der Lösung befindet sich, wie man aus der alkalischen Reaktion entnehmen muss, eine Basis, welche Hydroxylion abspaltet. Da die Salze des Hydroxylamins alle nach der Formel $NOH_4.A$ zusammengesetzt sind, wo A ein einwertiges Anion bedeutet, so ist die Zusammensetzung des basischen Stoffes in der wässerigen Lösung $NOH_4.OH$, da $NOH_4^{\cdot}$ das Kation der Hydroxylaminsalze ist.

Diese Basis ist eine überaus schwache, die noch viel weniger dissociiert ist, als Ammoniak. Wegen ihrer ziemlich grossen Zersetzlichkeit ist die elektrische Leitfähigkeit noch nicht mit Genauigkeit gemessen worden.

Gegen Oxydationsmittel ist das Hydroxylamin sowohl im freien Zustande, wie in seinen Salzen sehr unbeständig, indem es leicht in Stickstoff und Wasser übergeht: $2NOH_3 + O = N_2 + 3H_2O$.

Den im freien Hydroxylamin und seinen Salzen enthaltenen Sauerstoff hat man als mit Wasserstoff zu Hydroxyl verbunden angesehen, und dem Stoffe daher die Formel $NH_2(OH)$ erteilt; dieser Annahme gemäss ist auch der Name gebildet. Die in wässeriger Lösung vorhandene Basis müsste daher die Formel $NH_3(OH)_2$ haben, und da sie demgemäss zwei Hydroxyle enthält, müsste sie zweiwertig sein und Salze vom Typus $NH_3.A_2$ bilden können, wo A ein einwertiges Anion ist. Solche Salze sind nicht bekannt, und für jene Annahme liegt somit in dieser Richtung keine unmittelbare Begründung vor. Da aber das Hydroxylamin eine so schwache Base ist, so bewirkt dieser Umstand, dass die Möglichkeit der Bildung zweisäuriger Salze sehr stark in den Hintergrund tritt. Sind doch in den sauerstoffhaltigen Säuren Hydroxylverbindungen

bekannt, an denen basische Eigenschaften gar nicht zu erkennen sind. Das Fehlen der zweiwertigen Salze ist also kein Beweis gegen die Annahme, dass der Sauerstoff im Hydroxylamin eine Hydroxylgruppe bildet, und da andere Thatsachen (die der organischen Chemie angehören) dafür sprechen, so kann sie beibehalten werden.

Hydrazin. Gleichfalls durch Reduktion der höheren Sauerstoffverbindungen unter bestimmten Umständen, die sich zur Zeit noch nicht wissenschaftlich definieren lassen, erhält man ein weiteres Reduktionsprodukt des Stickstoffs von basischer Natur, dessen basische Eigenschaften zwischen denen des Hydroxylamins und des Ammoniaks mitten inne stehen. Es hat die Zusammensetzung N_2H_4 und lässt sich aus den entsprechenden Salzen durch Zersetzung mit Basen unter Wasserentziehung erhalten.

Der Stoff hat den Namen Hydrazin (Azot = Stickstoff) erhalten; auch nennt man ihn Diamid, da die Atomgruppe NH_2 seit langer Zeit Amid genannt worden ist.

Hydrazin ist eine farblose Flüssigkeit, die bei 114° siedet und bei 1° fest wird. Mit Wasser verbindet sie sich zu einem unzersetzt flüchtigen Hydrat N_2H_6O, das sich in weiterem Wasser zu einer alkalisch reagierenden Flüssigkeit auflöst, aus der sich durch Neutralisation mit Säuren die Salze des Hydrazins erhalten lassen.

Solcher Salze sind zwei Reihen bekannt, einsäurige und zweisäurige. Die ersten haben die Zusammensetzung $N_2H_5.A$, die letzteren $N_2H_6.A_2$. Die zugehörigen Hydroxyde sind demgemäss $N_2H_5(OH)$ und $N_2H_6(OH)_2$.

Die Salze der zweiten Reihe sind indessen sehr unbeständig und zerfallen leicht in solche der ersten Reihe und in freie Säure. In wässeriger Lösung findet der gleiche Zerfall fast vollständig statt. Daher besteht auch die wässerige Lösung der freien Base wesentlich aus $N_2H_5(OH)$ und den Ionen dieser einsäurigen Base, nämlich $N_2H_5^{\cdot}$ und OH'. Zu ganz geringem Teile sind die hieraus durch Wasserzutritt entstehenden Ionen $N_2H_6^{\cdot\cdot}$ und $2OH'$ anwesend.

Die Lösungen des Hydrazins wirken kräftig reduzierend und übertreffen in dieser Beziehung noch die Hydroxylaminlösungen.

Stickstoffwasserstoffsäure. Als letzte Verbindung dieser Reihe soll die Säure HN_3 erwähnt werden. Sie hat in der allgemeinen Übersicht von S. 352 keinen Platz gefunden, da sie drei Verbindungsgewichte Stickstoff enthält, während dort die Reihe nur auf zwei Stickstoff ausgedehnt worden war.

Stickstoffwasserstoffsäure ist zuerst durch die Zersetzung verwickelt zusammengesetzter organischer Verbindungen gewonnen worden; erst später hat man sie aus einfacheren Stoffen darzustellen gelernt. Eine der einfachsten Darstellungen ist aus Hydrazin und salpetriger Säure in wässeriger Lösung. Es erfolgt die Reaktion $N_2H_4 + HNO_2 = HN_3 + 2H_2O$. Ferner erhält man das Natriumsalz der Stickstoffwasserstoffsäure, NaN_3, wenn man Stickoxydul über Natriumamid (S. 350) in der Wärme

leitet. Die Reaktion ist $NH_2Na + N_2O = NaN_3 + H_2O$. Aus dem Natriumsalz lässt sich die Säure durch Destillieren der wässerigen Lösung nach Zusatz von Schwefelsäure abscheiden.

Die wässerige Lösung, die auf die eine oder andere Weise erhalten wird, lässt bei der Destillation die Säure zuerst übergehen, und man kann diese so, zuletzt unter Anwendung wasserentziehender Stoffe, in den reinen Zustand überführen. Die Stickstoffwasserstoffsäure stellt sich dann als eine farblose Flüssigkeit von starkem und sehr unangenehmem Geruche dar, welche schon bei 37° siedet und sehr leicht und mit grösster Heftigkeit explodiert. Die gleiche Eigenschaft haben viele ihrer Salze im festen Zustande. In Lösung ist dagegen die Säure ziemlich beständig.

Die Säureeigenschaften sind bei dieser Verbindung deutlich entwickelt, wenn auch nicht sehr stark; eine einprozentige wässerige Lösung ist etwa zu 0·008 in ihre Ionen dissociiert. Wegen der geringen Dissociation lässt sie sich auch aus ihren wässerigen Lösungen durch Destillation scheiden. Die Ionen der Säure sind Wasserstoff und die Gruppe N_3'; die Salze der Säure werden deshalb gelegentlich auch Stickstoffmetalle genannt.

Der organische Stickstoff. Es ist bereits erwähnt worden, dass der Stickstoff ein wesentlicher Bestandteil aller Lebewesen ist und besonders in den Stoffen vorkommt, deren Umwandlungen besonders eng mit der Lebensthätigkeit verknüpft erscheinen. Daher ist es von grosser Wichtigkeit, sich über den Kreislauf dieses Elements in den Organismen Rechenschaft zu geben.

Da der freie Stickstoff indifferent ist und man keinen Stoff kennt, der bei gewöhnlicher Temperatur mit ihm in chemische Wechselwirkung zu treten vermag, hat man lange geglaubt, dass alle Lebewesen mit der Menge von gebundenem Stickstoff haushalten müssen, der auf der Erdoberfläche ihnen zur Verfügung steht. In der That beruht die Wirkung des Düngers aus tierischen Auswurfstoffen zu einem grossen Teile darauf, dass er gebundenen Stickstoff enthält, der von den Pflanzen aufgenommen wird und hernach wieder in den tierischen Organismus übergehen kann.

Ausser diesem Stickstoff kommen aber im Regenwasser stets kleine Mengen von Ammoniak vor, die zum Teil aus organischem Stickstoff stammen können, der in Gestalt von Ammoniakgas sich entwickelt hat und vom Regen aus der Luft aufgenommen worden ist. Das Ammoniak des Regenwassers kommt aber sehr häufig in der Gestalt von Ammoniumnitrat vor, und die hierzu erforderliche Salpetersäure verdankt wahrscheinlich elektrischen Entladungen in der Luft ihre Entstehung, durch welche freier Stickstoff mit Sauerstoff verbunden wird. Hier hat man wenigstens eine Quelle gebundenen Stickstoffs, durch welchen das Kapital daran vermehrt werden kann.

Ferner ist aber in neuerer Zeit gefunden worden, dass gewisse niedrige Organismen Stoffe bilden, die sich mit freiem Stickstoff ver-

einigen und diesen in gebundenen überführen können. Diese Organismen kommen zum Teil allein, zum grösseren Teil aber in Lebensgemeinschaft (Symbiose) mit höheren Pflanzen, insbesondere den Schmetterlingsblütlern oder Leguminosen (Lupinen, Klee, Bohnen, Erbsen) vor, in deren Wurzeln sie hausen. Durch diese Pflanzen wird gleichfalls die Menge des gebundenen Stickstoffs vermehrt. Es ist somit eine Gefahr der Verarmung der Erdoberfläche an gebundenem Stickstoff nicht in naher Aussicht.

Fünfzehntes Kapitel.

Phosphor.

Allgemeines. Mit dem Namen Phosphor (Lichtträger) bezeichnete man früher alle Stoffe, welche die Eigenschaft besitzen, Licht auszusenden, ohne eine entsprechend hohe Temperatur zu haben. Der in der Physik übliche Name Phosphoreszenz für das Nachleuchten gewisser Körper nach vorangegangener Bestrahlung mit Licht ist noch ein Überrest jenes Sprachgebrauches. Heute ist der Name Phosphor an einem Elemente haften geblieben, welches die fragliche Eigenschaft des kalten Leuchtens gleichfalls zeigt, wenn auch aus einem anderen Grunde.

Der Phosphor wurde etwa 1670 von einem Alchemisten Brandt entdeckt, der ihn durch Destillieren der Rückstände vom Abdampfen des menschlichen Harns erhielt. Er verheimlichte sein Verfahren; doch wurde es bald von Kunkel in Deutschland und von Boyle in England aufgefunden. Bald fanden auch Gahn und Scheele, dass die Knochen der Wirbeltiere eine viel reichlichere Quelle von Phosphor sind; aus diesen wird er der Hauptsache nach noch jetzt hergestellt.

Die Gewinnung des Phosphors beruht darauf, dass die in den Knochen vorhandene Sauerstoffverbindung, die Phosphorsäure, durch Kohle reduziert wird; indem sich die Kohle mit dem Sauerstoff verbindet, wird der Phosphor frei und destilliert über. Die Reaktion kann in ihren Einzelheiten hier noch nicht dargelegt werden und wird später genauere Beschreibung finden.

In der Natur kommt der Phosphor nur in Form von Salzen der eben erwähnten Phosphorsäure vor. Diese Verbindungen sind sehr verbreitet, wenn auch nirgends in sehr grosser Menge. Sie haben eine grosse Bedeutung für das organische Leben, indem das „Protoplasma" der Zellen, der Stoff, an dem die eigentliche Lebensthätigkeit haftet, regelmässig kleine Mengen Phosphor enthält. Insbesondere sind auch die Stoffe der Nerven und des Gehirns verhältnismässig reich an Phosphor, der dort in Gestalt von Abkömmlingen der Phosphorsäure vorhanden ist.

Auch für das Wachstum der Pflanzen ist Phosphorsäure ein unentbehrlicher Bestandteil. Da der Boden nicht reich an diesem Stoffe zu sein pflegt, führt man ihn zum Zwecke intensiver Kultur dem Boden zu. Die phosphorsäurehaltigen künstlichen Düngemittel spielen wirtschaftlich eine sehr bedeutende Rolle.

Die allotropen Formen des Phosphors. Der elementare Phosphor erscheint in zwei sehr verschiedenen Formen, deren Eigenschaften so weit voneinander abweichen, dass man sie auf den ersten Anblick für ganz verschiedene Stoffe ansehen würde. Die am längsten bekannte Form des Phosphors entsteht, wenn man die Dämpfe des Stoffes, wie dies bei der Herstellung geschieht, schnell abkühlt. Sie verdichten sich dann zu einer wachsähnlichen Masse, welche im reinen Zustande fast farblos ist, bei 44° schmilzt, bei 287° siedet, in verschiedenen Lösungsmitteln leicht löslich ist und an der Luft unter Ausstossung eines Rauches leuchtet. Dieser weisse Phosphor kann leicht in schönen, diamantglänzenden Krystallen des regulären Systems erhalten werden, wenn man Lösungen des Phosphors (z. B. in Schwefelkohlenstoff) unter Luftabschluss langsam verdunsten lässt. Auch gewinnt man Krystalle, wenn man in einem luftleeren Rohre die langsame Sublimation des Phosphors durch geringe Temperaturunterschiede bewirkt.

Das Rauchen und Leuchten des weissen Phosphors an der Luft rührt daher, dass er sich mit deren Sauerstoff verbindet und in verschiedene Oxydationsprodukte übergeht, die weiter unten beschrieben werden sollen. Daher vermindert sich die Menge des an der Luft liegenden Phosphors, und schliesslich ist er ganz in eine saure Flüssigkeit, die Lösung jener Oxydationsprodukte in aus der Luft angezogenem Wasser, zergangen.

Schon bei sehr gelinder Erwärmung an der Luft bricht der weisse Phosphor in Flammen aus und verbrennt mit hellleuchtender Flamme. Die Erscheinungen hierbei sind bereits beschrieben worden (S. 17).

Gänzlich verschieden von dem weissen verhält sich die zweite Form, der rote Phosphor. Man erhält ihn aus dem weissen, wenn man diesen unter Luftabschluss auf 250° bis 300° erhitzt. Aus dem farblosen, flüssigen Phosphor scheiden sich dann rote Krusten aus, und allmählich verwandelt sich fast die ganze Menge in eine rote, feste Masse. Befreit man diese durch passende Lösungsmittel von den gewöhnlich noch vorhandenen kleinen Mengen weissen Phosphors, so erhält man ein schwarzrotes Pulver, das an der Luft lange Zeit unverändert bleibt, sich in den Lösungsmitteln des weissen Phosphors nicht merklich löst, nicht leuchtet und eine ziemlich bedeutende Temperaturerhöhung erträgt, ohne sich zu entzünden. Auch ist der rote Phosphor nicht giftig, was der weisse in hohem Grade ist.

Dass beide so verschieden erscheinenden Stoffe elementarer Phosphor sind, geht einerseits daraus hervor, dass sich der eine ohne Rest in den anderen verwandeln lässt, andererseits daraus, dass aus beiden bei gleichen

Einwirkungen dieselben Umwandlungsprodukte in gleichen Mengen erhalten werden.

Der rote Phosphor wird häufig amorpher Phosphor genannt. Diese Bezeichnung ist unrichtig; die Schüppchen, aus denen der rote Phosphor besteht, erweisen sich bei der mikroskopischen Untersuchung, insbesondere im polarisierten Lichte, als krystallinisch. Bei der Umwandlung des weissen Phosphors in roten entwickelt sich eine Wärmemenge von 114 J.

Gegenseitige Umwandlung der beiden Arten des Phosphors. Dass der rote Phosphor aus dem weissen beim Erhitzen entsteht, ist eben angegeben worden. Die Geschwindigkeit dieser Umwandlung ist sehr von der Temperatur abhängig; sie ist bei 300° mässig, bei 350° aber so gross, dass sie leicht explosiv wird. Denn da bei der Umwandlung eine bedeutende Wärmemenge entwickelt wird, so erhitzt sich der Phosphor freiwillig weiter, und dadurch wird die Umwandlungsgeschwindigkeit soweit gesteigert, dass durch die erzeugte Wärme ein Teil des Phosphors verdampft werden kann.

Durch katalytisch wirkende Stoffe kann diese Geschwindigkeit sehr erhöht werden, so dass die Umwandlung schon bei niedriger Temperatur einen bedeutenden Betrag annimmt. Als ein solcher katalytischer Beschleuniger, der bereits in sehr geringen Mengen wirksam ist, hat sich das Jod ergeben.

Einen gleichen beschleunigenden Einfluss übt das Licht aus. Stangen von weissem Phosphor, die man in einer gläsernen Flasche längere Zeit aufbewahrt hat, sind an ihrer Oberfläche mit einer roten Schicht überzogen, die wesentlich aus rotem Phosphor besteht. Man kann an ihnen gewöhnlich deutlich erkennen, dass die äusseren, dem Lichte stärker ausgesetzt gewesenen Teile auch entsprechend dunkler gefärbt sind.

Während so verschiedene Umstände bekannt sind, durch welche der weisse Phosphor in roten übergeht, giebt es nur ein einziges Verfahren, um den umgekehrten Übergang zu bewirken. Es besteht darin, dass man den roten Phosphor verdampft und die Dämpfe schnell abkühlt. Sie verdichten sich dann immer zu farblosem flüssigen, bez. festem Phosphor.

Betrachtet man diese Thatsachen im Lichte der Verhältnisse, die wir zwischen polymorphen Stoffen, z. B. beim Schwefel (S. 262), kennen gelernt haben, so wird man den weissen Phosphor als die unbeständige Form gegenüber dem roten ansehen. Dafür sprechen die verschiedenen freiwilligen Umwandlungen bei höherer Temperatur, unter dem Einflusse von Katalysatoren und im Lichte (letzterer Umstand nicht unzweifelhaft). Dafür spricht ferner die viel grössere Löslichkeit des weissen Phosphors.

Die Entstehung des weissen Phosphors aus dem Dampfe stellt sich als ein weiterer Fall des Gesetzes vom ersten Auftreten der unbeständigeren Form dar (S. 215).

Nun sind bei polymorphen Stoffen zwei Möglichkeiten vorhanden. Die beiden Formen können entweder einen Umwandlungspunkt haben

und auf beiden Seiten desselben ihr Beständigkeitsverhältnis wechseln, wie dies beim Schwefel der Fall ist (S. 262). Oder es kann in dem ganzen zugänglichen Gebiete bis zum Schmelzpunkte die eine Form die beständige, die andere die unbeständige sein, wie dies beim Chlorjod der Fall ist (S. 245). Stoffe der ersten Art nennt man enantiotrop, solche der zweiten Art monotrop. Stehen weisser und roter Phosphor im Verhältnis der Enantiotropie oder der Monotropie zu einander?

Bei höheren Temperaturen ist der rote Phosphor jedenfalls der beständigere, da er aus dem weissen freiwillig entsteht. Dies Verhältnis ist auch bei gewöhnlicher Temperatur nicht anders, da bei dieser die grössere Löslichkeit der weissen Form einen Beweis dafür giebt. Folglich wird man den Phosphor als monotrop ansehen müssen, und der rote Phosphor ist unter allen Umständen dem weissen gegenüber die beständigere Form. Er ist es auch dem flüssigen Phosphor gegenüber, da die Umwandlung in roten bei höherer Temperatur ja aus dem flüssigen Zustande erfolgt, indem der weisse Phosphor bereits bei 44° schmilzt.

Man könnte einen Einwand gegen diese Auffassung daher nehmen, dass man den weissen Phosphor bei niederer Temperatur auch in Berührung mit rotem sehr lange aufbewahren kann, ohne dass die Umwandlung erfolgt. Dies beweist indessen nur, dass die Geschwindigkeit dieser Umwandlung bei Zimmertemperatur sehr klein ist. Dies ist nicht nur eine Annahme zur künstlichen Erklärung der vorhandenen Verhältnisse, sondern ergiebt sich als der Regel gemäss, wenn man sich folgende Thatsachen vergegenwärtigt.

Wie schon mehrfach erwähnt wurde, nimmt die Geschwindigkeit chemischer Reaktionen mit steigender Temperatur in solcher Weise zu, dass einer Steigerung von 10° bis 15° eine Verdoppelung der Geschwindigkeit entspricht und umgekehrt. Nun geht die Umwandlung bei 250° in einigen Stunden vor sich; nehmen wir eine Stunde an, und nehmen wir ferner an, dass erst für je 15° eine Verdoppelung der Geschwindigkeit eintritt. Dann dauert die Reaktion bei 10° schon 2^{16} Stunden, oder rund acht Jahre. Nehmen wir dagegen an, dass bereits durch je 10° die Geschwindigkeit verdoppelt wird, so ergeben sich 1000 Jahre für die Umwandlungszeit bei 20°. Dieser Überschlag lehrt, dass die Annahme der sehr geringen Umwandlungsgeschwindigkeit bei Zimmertemperatur nichts den Thatsachen Widersprechendes hat.

Die Oxydation des Phosphors an der Luft. Der langsamen Verbrennung des Phosphors an der Luft haftet nicht nur das geschichtliche Interesse an, dass sie zu der Entdeckung dieses Elements vermöge der eigentümlichen Lichtentwickelung geführt hat, sondern es bestehen noch gegenwärtig wissenschaftliche Fragen dieser lange bekannten Erscheinung gegenüber, welche noch nicht befriedigend beantwortet worden sind.

An der Luft leuchtet der Phosphor bei gewöhnlicher Temperatur unter gleichzeitiger Oxydation. Je höher die Temperatur wird, um so lebhafter wird diese langsame Verbrennung, und bei etwa 45° geht sie in die schnelle über.

Vermindert sich der Sauerstoffgehalt, etwa indem man den Phosphor in einem begrenzten Luftraume der Oxydation überlässt, so dauert das Leuchten an, bis die letzte nachweisbare Spur Sauerstoff verbraucht worden ist. Schon ausserordentlich kleine Mengen Sauerstoff genügen. um das Leuchten zu bewirken, und es hat Schwierigkeiten gekostet, nachzuweisen, dass in der That in allen Fällen, in denen Leuchten stattfand, auch Sauerstoff zugegen gewesen ist.

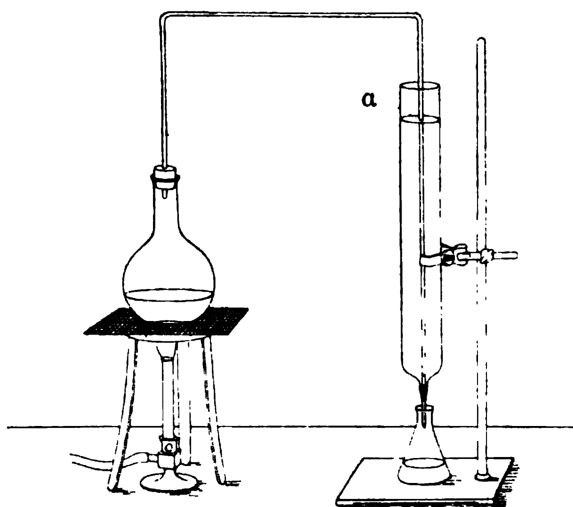


Fig. 94.

* Andererseits genügen bereits sehr kleine Mengen Phosphor, um in Luft das Leuchten hervorzubringen. Man bedient sich dieser Erscheinung daher zum Nachweis geringer Mengen Phosphor, z. B. in Vergiftungsfällen. Zu diesem Zwecke wird die zu untersuchende Masse mit Wasser in den Kolben K (Fig. 94) gebracht und zum Sieden erhitzt. Die Dämpfe leitet man durch eine zweimal gebogene Röhre in den Kühler R. Ist Phosphor zugegen, so erscheint im Dunkeln an der Stelle a, wo die Wasserdämpfe (und gleichzeitig mit ihnen die Phosphordämpfe) verflüssigt werden, ein leuchtender Ring.

Man sollte meinen, dass das Leuchten des Phosphors in reinem Sauerstoff besonders lebhaft stattfinden müsste. Dies ist aber nicht der Fall; im reinen Sauerstoff unter Atmosphärendruck leuchtet der Phosphor überhaupt nicht. Vermindert man den Druck, so beginnt das Leuchten

bei einem bestimmten Drucke, der von der Temperatur abhängt und um so grösser ist, je höher die Temperatur ist. Dass also der Phosphor in der gewöhnlichen Luft leuchtet, rührt nur daher, dass der Teildruck des Sauerstoffs in der Luft unterhalb dieses bestimmten Druckes liegt; bei -7^0, wo der „Leuchtdruck“ in reinem Sauerstoff $^1/_5$ Atm. ist, liegt auch die Grenze für das Leuchten an der Luft.

Der Stickstoff wirkt wesentlich als Verdünnungsmittel und hat keinen eigenen Einfluss auf die Erscheinung. Anders verhalten sich viele andere Gase, insbesondere die Dämpfe organischer Stoffe, wie Terpentinöl oder Alkohol; diese verhindern das Leuchten, auch wenn sie in sehr geringer Menge zugegen sind. Die Ursache ist eine grosse Verlangsamung der Reaktionsgeschwindigkeit zwischen Phosphor und Sauerstoff; die Erscheinung gehört also zu den katalytischen. Für den oben erwähnten Nachweis des Phosphors durch Leuchten ist die Kenntnis dieses Verhaltens wichtig, da es den Anschein erwecken kann, als sei kein Phosphor zugegen, während thatsächlich welcher vorhanden ist.

Bei der langsamen Verbrennung des Phosphors an der Luft entsteht Ozon (S. 83), das sich durch seinen Geruch leicht erkennen lässt; das, was man gewöhnlich als Phosphorgeruch bezeichnet, ist nichts als Ozongeruch. Phosphordampf selbst riecht knoblauchartig, wie man sich überzeugen kann, wenn man durch Spuren eines die langsame Oxydation verhindernden Stoffes die Zerstörung des Dampfes verhindert. Lässt man in einem grossen Kolben eine reine Phosphorstange halb von Wasser bedeckt sich oxydieren, wobei eine schwache Erhöhung der Temperatur nützlich ist, so erfüllt sich die Luft des Kolbens bald mit Ozon, und die S. 83 angegebenen Reaktionen dieses Stoffes, insbesondere die Bräunung von Jodkalium und die Bleichung von Lackmus, können leicht nachgewiesen werden.

Da das Ozon ein Stoff ist, der durch Aufnahme von freier Energie aus dem Sauerstoff gebildet wird, so muss diese Energie von anderswo her geliefert werden. Es ist offenbar die Oxydation des Phosphors, welche diese Energie liefert. Nach dem S. 211 ausgesprochenen Grundsatze ist es aber nur möglich, durch eine gekoppelte Reaktion eine solche Wirkung hervorzurufen, und man muss daher schliessen, dass die Bildung des Ozons so erfolgt, dass zwischen der Menge des oxydierten Phosphors und der des entstandenen Ozons ein bestimmtes, ganzzahliges Verhältnis besteht. Dies ist in der That der Fall; die entsprechenden Versuche haben ergeben, dass gleiche Mengen Sauerstoff zur Oxydation des Phosphors und zur Bildung von Ozon verbraucht werden. Welches der chemische Vorgang hierbei ist, hat sich indessen noch nicht feststellen lassen.

Phosphordampf. Das Verbindungsgewicht des Phosphors ergiebt sich aus seinen chemischen Verhältnissen zu 31; das Normalgewicht des Phosphors ist dagegen aus der Dampfdichte gleich 124 gefunden worden, so dass man diesem Dampfe die Formel P_4 zuschreiben muss. In

dieser Beziehung unterscheidet sich der Phosphor somit wesentlich von dem Stickstoff, mit dem er in seinen Verbindungen viele Übereinstimmungen zeigt, und schliesst sich dem Schwefel an.

Bei sehr hoher Temperatur wird die Dichte des Phosphordampfes geringer, doch sind genauere Messungen über den Verlauf dieses Vorganges, der vermutlich in der Umwandlung in P_2 besteht, nicht bekannt.

Gemäss dem S. 358 geschilderten Verhältnisse zwischen weissem und rotem Phosphor haben beide Formen einen sehr verschiedenen Dampfdruck, und zwar der weisse einen viel höheren, als der rote. Da die Umwandlung der einen Form in die andere verhältnismässig langsam

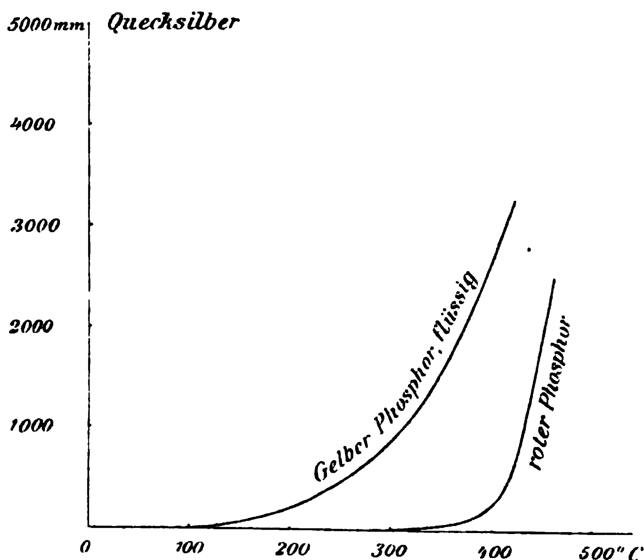


Fig. 95.

erfolgt, so kann man beide Gleichgewichte, das zwischen weissem Phosphor und seinem Dampfe und das zwischen rotem Phosphor und seinem Dampfe, beobachten; Fig. 95 giebt eine Darstellung dieser Verhältnisse. Über 400° hinaus lässt sich der weisse (d. h. flüssige) Phosphor nicht beobachten, da er sich zu schnell in roten verwandelt.

* Wie aus der Fig. 95 hervorgeht, ist der Dampfdruck des roten Phosphors bei 350° noch viel geringer, als der des weissen bei 200°. Man muss deshalb den Phosphor von einer kälteren Stelle nach einer heisseren destillieren können, wenn man an ersterer weissen, an letzterer roten Phosphor hat. Der Versuch hat diese scheinbare Unmöglichkeit bestätigt. Dass die gewöhnlichen Destillationsverhältnisse sich so umkehren, rührt daher, dass das Destillat aus etwas anderem besteht, als

die destillierende Flüssigkeit. Eine Destillation kann nur unter Abnahme der freien Energie erfolgen, während allerdings bei jedem bestimmten Stoffe die freie Energie mit der Temperatur zunimmt. Hier ist aber der Verlust an freier Energie durch den Übergang in die rote Form so gross, dass er die mit einer mässigen Temperatursteigerung verbundene Erhöhung mehr als ausgleicht.

Anwendung des Phosphors. Die niedrige Temperatur, bei der sich der Phosphor entzündet, hat Anlass zu seiner technischen Verwendung für die Herstellung von Zündhölzchen gegeben. Man überzieht die Enden von kleinen Stäbchen, die man durch Bekleiden mit geschmolzenem Schwefel, Tränken mit Paraffin oder schwaches Rösten leicht entzündlich gemacht hat, mit einer Masse, die aus Phosphor und einem sauerstoffreichen Stoffe (Braunstein, Kaliumchlorat oder dergl.) nebst einem Bindemittel (Gummi oder Dextrin) besteht. Das Bindemittel umschliesst den Phosphor und schützt ihn gegen Oxydation durch den Luftsauerstoff; der sauerstoffhaltige Zusatz beschleunigt die Verbrennung. Durch die Temperaturerhöhung, welche beim Streichen dieser Masse an einer rauhen Fläche entsteht, wird an irgend einem Punkte die Entzündungstemperatur des Phosphors überschritten; die Masse entflammt sich und teilt die Verbrennung dem Holze durch Vermittelung des Zwischenstoffes mit.

Wegen der Giftigkeit des weissen Phosphors, welche schwere Erkrankungen bei den Arbeitern hervorrufen kann, ist man bemüht gewesen, diesen zu vermeiden. Die sogenannten schwedischen Hölzchen enthalten in ihren Köpfen keinen Phosphor, sondern Gemische von brennbaren und sauerstoffhaltigen Stoffen, deren Entzündungstemperatur so hoch liegt, dass sie durch Reiben nicht oder nur schwer erreicht werden kann. Die Entzündung wird dadurch bewirkt, dass man eine Reibfläche aus rotem Phosphor mit einigen Zusätzen benutzt; durch die Reibung wird gleichzeitig etwas von dieser brennbaren Masse mit dem Material des Zündkopfes in Berührung gebracht und die nötige Temperaturerhöhung erzeugt, so dass Entzündung eintreten kann.

Wasserstoffverbindungen des Phosphors. Wenn man weissen Phosphor mit Natronlösung erwärmt, so entwickelt sich ein Gas, das die merkwürdige Eigenschaft hat, sich freiwillig an der Luft zu entzünden. Es besteht aus Phosphor und Wasserstoff; gemäss seiner Dichte 34 und seiner Zusammensetzung aus einem Verbindungsgewicht Phosphor auf drei Wasserstoff muss es die Formel PH_3 erhalten. Die hier eintretende Reaktion wird alsbald erläutert werden.

Sammelt man diesen Stoff ohne Luftzutritt auf, so erweist er sich als ein farbloses, in Wasser nur wenig lösliches Gas, das sehr giftig ist und einen heftigen Geruch nach faulen Fischen hat. Es ist leicht zersetzlich; schon durch schwaches Erhitzen, ebenso durch die Wirkung des Lichtes, zerfällt es in Wasserstoff und Phosphor, der sich in roter

Form abscheidet, wenn die Zersetzung im Lichte erfolgt. Auch durch den elektrischen Funken lässt sich das Gas leicht zersetzen.

* Mit reinem Sauerstoff lässt sich der Phosphorwasserstoff mischen, ohne dass er sich selbst entzündet. Vermindert man aber den Druck, unter welchem das Gemisch steht, so erfolgt bei einem bestimmten kleinen Drucke, der vom Verhältnisse der beiden Gase und von der Temperatur abhängt, plötzlich eine Explosion und eine Verbrennung des Phosphorwasserstoffs. Die Erscheinung erinnert ganz an das Verhalten des Phosphors selbst, der auch sich nur dann mit Sauerstoff verbinden kann, wenn dessen Druck einen bestimmten Wert nicht überschreitet. Es ist ganz wohl möglich, dass es sich in beiden Fällen um dieselbe Erscheinung handelt, indem der Phosphorwasserstoff infolge seiner leichten Zersetzung immer Spuren von Phosphordampf enthalten wird.

Wird das selbstentzündliche Gas einige Zeit aufbewahrt, so verliert es die Eigenschaft der freiwilligen Entflammbarkeit, ohne dass die Analyse einen wesentlichen Unterschied erkennen lässt. Man hat deshalb anfänglich an die Existenz zweier verschiedener Arten Phosphorwasserstoff von gleicher Zusammensetzung geglaubt, bis es sich herausstellte, dass die Selbstentzündlichkeit nicht dem reinen Phosphorwasserstoff PH_3 zukommt, sondern einem anderen Phosphorwasserstoff von der Zusammensetzung P_2H_4, der in geringen Mengen neben PH_3 entsteht, und dessen Anwesenheit die Selbstentzündlichkeit bedingt.

Man kann dies dadurch beweisen, dass man den selbstentzündlichen Phosphorwasserstoff durch eine Kältemischung leitet. Hier setzt sich der schwerer flüchtige, selbstentzündliche Phosphorwasserstoff ab, und das austretende Gas hat die Eigenschaft verloren, sich freiwillig zu entflammen.

Die Zusammensetzung des Phosphorwasserstoffs erinnert an die des Ammoniaks, und bei der vielfachen Ähnlichkeit zwischen Stickstoff und Phosphor wird man basische Eigenschaften auch beim Phosphorwasserstoff vermuten. Solche sind in der That vorhanden, aber in äusserst schwachem Grade.

Am leichtesten verbindet sich der Phosphorwasserstoff mit den Halogenwasserstoffsäuren, vor allem mit Jodwasserstoff. Beide Gase vereinigen sich beim Zusammenbringen unmittelbar zu einer krystallinischen Masse, welche die gleiche Krystallform hat, wie Chlorammonium. Sie ist nach der Formel PH_4J zusammengesetzt, ganz entsprechend dem Chlorammonium NH_4Cl. Versucht man indessen, diese weisse Masse, welche den Namen Jodphosphonium trägt (Phosphonium $= PH_4$), in Wasser aufzulösen, so entwickelt sich Phosphorwasserstoff, und es hinterbleibt nur eine Lösung von Jodwasserstoff.

* Um Jodphosphonium zu erhalten, braucht man beide Gase nicht erst besonders herzustellen, sondern kann sie durch die Einwirkung von Phosphor und Wasser auf Jod in einer Operation erhalten. Zu diesem Zwecke werden weisser Phosphor (4 Teile) und Jod (10 Teile) in einer Retorte zusammengebracht und vorsichtig mit Wasser (3 Teile) erhitzt.

Es erfolgt eine doppelte Reaktion, indem ein Teil des Phosphors dem Wasser Sauerstoff entzieht, so dass der Wasserstoff sich mit dem Jod zu Jodwasserstoff verbinden kann. Andererseits wird der auf solche Weise gebildete Wasserstoff zur Bildung von Phosphorwasserstoff verwendet. Die Gesamtreaktion lässt sich in der Gleichung $5J + 9P + 12H_2O = 4HPO_3 + 5PH_4J$ zusammenfassen.

Der oben erwähnte Phosphorwasserstoff, der sich an der Luft von selbst entzündet, hat die Zusammensetzung P_2H_4, ist eine farblose Flüssigkeit, die bei 57° siedet. Sie ist unbeständig und scheidet im Licht, sowie bei der Berührung mit verschiedenen katalytisch wirkenden Stoffen einen gelben, festen Stoff, P_4H_2, den festen Phosphorwasserstoff, unter gleichzeitiger Bildung von Phosphorwasserstoffgas aus.

Halogenverbindungen des Phosphors. Phosphor verbindet sich mit allen Halogenen in mehreren Verhältnissen, so dass hier eine grosse Mannigfaltigkeit verschiedener Verbindungen vorhanden ist. Diese sind meist sehr reaktionsfähig, d. h. geneigt, mit anderen Stoffen Umsetzungen zu erfahren, und werden als wichtige Reagentien für viele Darstellungen benutzt.

Bringt man Phosphor in eine Retorte, aus welcher man die Luft vorher durch Kohlendioxyd verdrängt hatte, um einer Selbstentzündung des Phosphors vorzubeugen, und leitet einen Strom von trockenem Chlor darüber, so verbindet er sich ohne weiteres mit dem Chlor. Die dabei entwickelte Wärme ist genügend, um den grösseren Teil der entstandenen Verbindung zu verflüchtigen, und in der Vorlage setzt sich daher diese in Gestalt einer farblosen Flüssigkeit ab.

In dieser Weise verläuft der Vorgang, wenn genug Phosphor vorhanden ist; ist dagegen das Chlor im Überschuss, so bildet sich ein anderer Stoff, von dem später die Rede sein wird.

Der Stoff wird durch Destillation unter Zusatz von etwas Phosphor (um etwa vorhandenes überschüssiges Chlor zu binden) im reinen Zustande erhalten, und ist dann eine farblose Flüssigkeit, die bei 76° siedet und deren Dichte 1·6 beträgt. Das Normalgewicht des Dampfes ist 138. Hiernach und nach den Ergebnissen der Analyse kommt ihr die Formel PCl_3 zu; sie heisst Phosphortrichlorid, oder, mit Rücksicht auf das vorhandene höhere Chlorid des Phosphors, Phosphorchlorür.

Das Phosphorchlorür reagiert leicht mit Wasser und anderen Stoffen, die Wasserstoff und Sauerstoff enthalten. Der Vorgang verläuft dabei in solchem Sinne, dass das Chlor sich ganz oder teilweise mit Wasserstoff zu Chlorwasserstoff vereinigt, während der Sauerstoff mit dem Phosphor zusammentritt und mit ihm eine Säure, die phosphorige Säure bildet, welche später beschrieben werden soll. In solchem Sinne wirkt das Phosphorchlorür als ein wasserentziehendes Mittel, wobei das zu entziehende Wasser nicht als solches vorhanden zu sein braucht, sondern nur seinen Elementen nach in zusammengesetzteren Stoffen vertreten sein kann. Die Reaktion hat nichts mit der „prädisponierenden Ver-

wandtschaft" (S. 369) zu thun, denn da der Wasserstoff und der Sauerstoff hierbei ganz verschiedene Schicksale erfahren, so brauchen sie vorher nicht in irgend welcher unmittelbaren Beziehung gestanden zu haben.

Der Wasserdampf der Luft bringt die eben angegebene Zersetzung gleichfalls hervor, daher raucht Phosphortrichlorid, wenn sein Dampf an die feuchte Luft gelangt.

Bei der Bildung des Trichlorids werden 316 J entwickelt.

Lässt man überschüssiges Chlor auf den Phosphor, bez. auf das Trichlorid einwirken, so wird es leicht aufgenommen und es entsteht ein blass gelblichgrün gefärbter fester Stoff, der auf ein Verbindungsgewicht Phosphor fünf Verbindungsgewichte Chlor enthält, und deshalb Phosphorpentachlorid oder kurz Phosphorchlorid heisst.

Phosphorpentachlorid, PCl_5, ist bei gewöhnlichem Druck nicht schmelzbar, da sein Siedepunkt niedriger liegt, als sein Schmelzpunkt. Da aber der Siedepunkt aller Stoffe sehr schnell mit steigendem Druck zunimmt, während der Schmelzpunkt kaum merklich durch den Druck beeinflusst wird (S. 135), so kann man durch Erhöhung des Druckes die Siedetemperatur dem Schmelzpunkt mehr und mehr annähern und ihn schliesslich erreichen. Beim Phosphorchlorid ist diese Temperatur 148°, der Druck beträgt dabei mehrere Atm. Unter diesen Umständen kann das Pentachlorid gleichzeitig in der festen, flüssigen und dampfförmigen Formart bestehen, wie dies z. B. das Wasser bei 0° (genauer bei +0·0073°, S. 137) ist. Nimmt man den Druck noch höher, so verhält sich das Pentachlorid wie die meisten anderen Stoffe: es schmilzt erst und siedet dann später, wenn die Temperatur weiter gesteigert wird.

Der Dampf des Pentachlorids müsste der Formel PCl_5 entsprechend das Normalgewicht von 208 haben. Die Messung hat indessen ergeben, dass dieser Wert nicht erreicht wird, sondern dass die wirkliche Dichte des Dampfes kleiner ist. Der Unterschied ist verschieden, er ist um so grösser, je höher die Temperatur und je geringer der Druck ist. In dieser Beziehung verhält sich der Dampf des Pentachlorids ganz ähnlich, wie der Dampf des Stickstoffperoxyds (S. 332).

Man kann also auch hier annehmen, dass der Dampf kein einheitlicher Stoff ist, sondern dass das Pentachlorid sich in Dampfgestalt teilweise in Phosphortrichlorid und Chlor spaltet, der Gleichung $PCl_5 = PCl_3 + Cl_2$ gemäss. Ein solches Gemisch aus Trichlorid und Chlor muss die halbe Dichte des Pentachloriddampfes haben, denn wie sich aus der Gleichung unmittelbar ergiebt, verwandelt sich ein Volum des Dampfes in zwei Volume seiner Zersetzungsprodukte. Die beobachteten Werte der Normalgewichte liegen zwischen diesen beiden Grenzen 208 und 104, und aus den unter bestimmten Umständen beobachteten Dichten kann man die Anteile Trichloriddampf und Chlor berechnen, welche ein Gemenge von solcher Dichte ergeben würden (S. 332).

*Hierdurch hat sich auch eine Bestätigung dieser Auffassung erbringen lassen. Der Dampf des Pentachlorids hat die gelbgrüne Farbe des Chlors,

nur in geringerem Grade. Ermittelt man nun, in welchem Verhältnis man Chlor mit irgend einem farblosen Gase mischen muss, um ein Gas von gleicher Färbung zu erhalten, wie der Pentachloriddampf, so kann man schliessen, dass in beiden der gleiche Anteil Chlor enthalten ist. Der auf solche Weise ermittelte Anteil Chlor in dem Pentachloriddampf stimmte genügend mit dem Werte überein, der sich aus der gemessenen Dichte unter der Annahme eines teilweisen Zerfalls in Trichlorid und Chlor berechnet.

Phosphorpentachlorid raucht stark an der Luft und reizt die Schleimhäute sehr heftig, so dass man beim Arbeiten damit Vorsicht beobachten muss. Mit Wasser zersetzt es sich sehr schnell und bildet Phosphorsäure und Chlorwasserstoffsäure (s. w. u.). Auch wirkt das Pentachlorid auf viele andere Verbindungen ein, ähnlich wie es das Trichlorid thut. Nur kommt dabei der grosse Chlorgehalt meist in erster Linie zur Wirkung, und das Pentachlorid ist daher ein Mittel, Chlor in andere Verbindungen einzuführen. Namentlich wirkt es auf Hydroxylverbindungen so ein, dass Chlor an die Stelle des Hydroxyls tritt; es geht dabei in eine später zu besprechende Verbindung, das Phosphoroxychlorid über. Infolge dieser Reaktion findet es namentlich in der organischen Chemie eine sehr ausgedehnte Anwendung.

Die Bildungswärme des Phosphorpentachlorids ist 440 J; die Umwandlung des Trichlorids ist das Pentachlorid durch freies Chlor, entwickelt also die erhebliche Wärmemenge von 124 J.

Die anderen Halogenverbindungen des Phosphors. Mit Brom vereinigt sich Phosphor zu zwei Verbindungen, die denen des Chlors ganz ähnlich sind und auch entsprechende Reaktionen zeigen. Phosphortribromid, PBr_3, ist eine Flüssigkeit, die bei 175° siedet, und Phosphorpentabromid ein gelbbrauner fester Stoff, dessen Dampf freies Brom enthält.

Die Jodverbindungen des Phosphors zeigen nicht mehr diese grosse Ähnlichkeit mit den Chlorverbindungen. Phosphortrijodid, PJ_3, ist ein roter, krystallinischer Stoff, der unter geringer Wärmeentwickelung aus seinen Elementen entsteht. Ein Phosphorpentajodid ist nicht bekannt. Dagegen giebt es ein wohlgekennzeichnetes niederes Jodür des Phosphors, das nach seiner Zusammensetzung und Dampfdichte die Formel P_2J_4 hat und gleichfalls einen roten krystallinischen Stoff darstellt. Auch dieses Jodür lässt sich durch unmittelbares Zusammenbringen der Elemente erhalten, die sich unter schwacher Erwärmung vereinigen. Besser ist es, beide in einem gemeinsamen Lösungsmittel, z. B. Schwefelkohlenstoff, zu lösen, wobei alsbald die Verbindung eintritt, und dann das Lösungsmittel unter Ausschluss der Feuchtigkeit zu verdampfen. Man erhält dann die Verbindung in reinen, schön roten Krystallen.

Beide Verbindungen werden durch Wasser in Sauerstoffsäuren des Phosphors und Jodwasserstoff zerlegt und dienen daher zur Darstellung des letzteren (S. 240). Wendet man wenig Wasser und höhere Tempe-

ratur an, so verbindet sich auch ein Teil des Phosphors mit dem Wasserstoff des Wassers, und es entsteht Jodphosphonium (S. 364).

Vom Fluor ist nur eine einzige Verbindung mit Phosphor bekannt, welche die Formel PFl_5 hat. Sie ist ein Gas, das durch Wasser schnell zersetzt wird und bei mittlerer Temperatur erst unter hohem Druck in eine Flüssigkeit übergeht.

Die Bildungswärme des Phosphortribromids ist 187 J, des Pentabromids 247 J; die des Phosphorjodürs P_2J_4 ist 82 J.

Sauerstoffverbindungen des Phosphors. Ähnlich den meisten der bisher betrachteten Elemente bildet der Phosphor mit Sauerstoff und Wasserstoff eine Anzahl Säuren, die sich durch verschiedenen Gehalt an dem ersteren unterscheiden. Einen Unterschied zeigen diese Verbindungen indessen gegen die früheren darin, dass die entstehenden Säuren im allgemeinen mehrbasisch sind, d. h. mehrere Verbindungsgewichte durch Metalle vertretbaren Wasserstoffs enthalten.

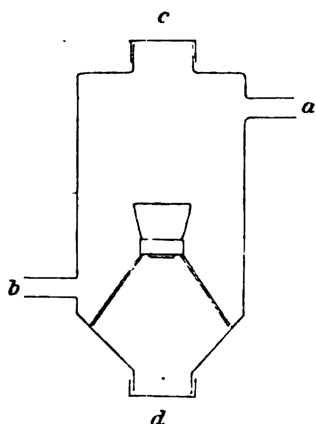


Fig. 96.

Die wichtigste dieser Verbindungen ist die Phosphorsäure. Unter diesem Namen fasst man mehrere Säuren zusammen, die alle als Hydrate desselben Anhydrids P_2O_5, Phosphorpentoxyd, angesehen werden können, die sich aber durch die verschiedenen Verhältnisse zwischen Wasser und Anhydrid unterscheiden. Wir haben schon bei der Schwefelsäure und der schwefligen Säure solche Verschiedenheiten kennen gelernt, die sich indessen nur in den Salzen nachweisen liessen und in den Lösungen der freien Säuren verschwanden. Hier bleiben die Verschiedenheiten messbare Zeit auch in wässeriger Lösung bestehen und liefern einen Beleg für die Angemessenheit der in den früheren Fällen ausgesprochenen Auffassung.

Phosphorpentoxyd. Dieser Stoff, der bei der schnellen Verbrennung des Phosphors an der Luft oder im Sauerstoff entsteht, ist uns schon wiederholt entgegengetreten. Man kann ihn in beliebiger Menge mittels des in Figur 96 dargestellten Apparates gewinnen. A ist ein aus Blech hergestellter Cylinder, durch den man mittels der Ansätze a und b einen Strom mit Schwefelsäure getrockneter Luft führt. Im Inneren des Cylinders hängt eine Schale, in welche man bei Beginn des Versuches etwas brennenden Phosphor thut. Ist dieser verbrannt, so braucht man nur durch den Stutzen c einzelne Stückchen Phosphor nachzuwerfen; sie entzünden sich von selbst in der warmen Schale. Das entstandene Phosphorpentoxyd bildet eine lockere, schneeartige Masse, die nach der Öffnung des unteren Stutzens d in ein trockenes Gefäss geklopft werden kann.

Phosphorpentoxyd hat die durch die Formel P_2O_5 ausgedrückte Zusammensetzung und ist das höchste bekannte Oxyd des Phosphors. Es ist eine weisse Masse, die sich bei beginnender Rotglut verflüchtigt. Wie man es durch Verbrennung des Phosphors erhält, ist es nicht ganz rein; abgesehen von den Spuren Wasser, die es meist angezogen hat, enthält es gewöhnlich etwas Phosphortrioxyd infolge unvollkommener Verbrennung. Durch Sublimieren in einem Strome von trockenem Sauerstoff kann man es reinigen.

Die auffallendste Eigenschaft des Pentoxyds ist seine grosse Neigung, Wasser aufzunehmen. An der Luft zerfliesst es schnell; wirft man es in Wasser, so verbindet es sich mit diesem unter Zischen infolge der starken Erhitzung. Der Druck des Wasserdampfes aus der entstehenden Verbindung ist überaus gering, so dass Phosphorpentoxyd das wirksamste Trockenmittel ist, welches wir kennen. Man bedient sich desselben überall, wo es gilt, die letzten entfernbaren Spuren Wasserdampf fortzunehmen. Wenn man Gase damit trocknen will, thut man gut, durch eines der gewöhnlichen Trockenmittel, z. B. Schwefelsäure, die Hauptmenge des Wasserdampfes aufzunehmen, und das Pentoxyd nur zur letzten Trocknung zu verwenden.

Ausser zur Aufnahme vorhandenen Wassers dient das Phosphorpentoxyd, um unter Wasserbindung verlaufende Reaktionen hervorzurufen. Ein Beispiel hierfür ist bereits bei Gelegenheit des Stickstoffpentoxyds (S. 329) angeführt worden. Man hat solche Vorgänge früher einer besonderen Art chemischer Verwandtschaft, der prädisponierenden Verwandtschaft, zugeschrieben, indem man annahm, dass ein Stoff, der zu einer bestimmten Verbindung eine grosse Verwandtschaft besitzt, die Bildung dieser Verbindung aus ihren Elementen veranlassen könne. Eine solche Auffassung enthält indessen die Voraussetzung, dass die Verwandtschaft zu einem Stoffe, der noch gar nicht da ist, die Reaktion, die zu seiner Bildung führt, hervorruft, d. h. dass eine Wirkung von einem Dinge ausgeht, das nicht vorhanden ist.

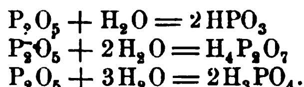
Die sachgemässe Auffassung dieses Vorganges und ähnlicher ist in dem Gesetze der Massenwirkung zu suchen. Salpetersäure ist in ganz geringer Menge in Wasser und Anhydrid zerfallen[1]); bringt man Phosphorpentoxyd dazu, so wird das Wasser in eine andere Verbindung übergeführt, und es muss neue Säure in Wasser und Pentoxyd zerfallen, damit sich wieder das Gleichgewicht herstellt. Dieser Vorgang wiederholt sich so lange, bis einer der beteiligten Stoffe erschöpft, bez. zwischen den neuen Stoffen ein chemisches Gleichgewicht eingetreten ist.

---

[1]) Der Zerfall ist experimentell noch nicht nachgewiesen, da es kein Reagens giebt, welches Stickstoffpentoxyd neben Salpetersäure zu erkennen gestattet. Bei der Schwefelsäure, deren Anhydrid durch seine Flüchtigkeit und das entsprechende Rauchen an der Luft kenntlich ist, lässt sich dieser Zerfall dagegen leicht beobachten (S. 296).

* Die in diesem Falle gemachte Annahme, dass solche Stoffe, die sich infolge bekannter Vorgänge aus gegebenen Stoffen möglicherweise bilden können, auch wirklich vorhanden sind, wenn auch häufig in unmessbar geringer Menge, ist keine willkürliche Annahme zur „Erklärung" sonst unerklärter Erscheinungen, sondern sie ist eine Forderung der Energetik oder Thermodynamik, d. h. eines der bestbegründeten allgemeinen Postulate. Der Beweis hierfür kann an dieser Stelle allerdings nicht gegeben werden.

Phosphorsäuren. Mit Wasser tritt Phosphorpentoxyd zu drei verschiedenen Säuren zusammen, die den nachstehenden Formeln entsprechen:



$$P_2O_5 + H_2O = 2\,HPO_3$$
$$P_2O_5 + 2\,H_2O = H_4P_2O_7$$
$$P_2O_5 + 3\,H_2O = 2\,H_3PO_4.$$

Die erste Säure ist einbasisch und heisst Metaphosphorsäure. Die zweite ist vierbasisch und heisst Pyrophosphorsäure, die dritte endlich ist dreibasisch und heisst Orthophosphorsäure oder gewöhnliche Phosphorsäure. Wenn man von Phosphorsäure ohne Zusatz spricht, so ist immer Orthophosphorsäure gemeint.

Von den drei Säuren ist die letzte bei weitem die wichtigste. In der Natur kommen ihre Verbindungen allein vor, und die anderen Säuren gehen in wässeriger Lösung von selbst in die Orthosäure über, ähnlich wie die verschiedenen Schwefelformen sich bei gewöhnlicher Temperatur schliesslich alle in den rhombischen Schwefel, als die beständigste Form, verwandeln.

Man erhält Orthophosphorsäure, wenn man Phosphorpentoxyd in Wasser auflöst und die Lösung längere Zeit, am besten in der Wärme, stehen lässt. Es bildet sich zuerst die unbeständigste Form, Metaphosphorsäure, die allmählich in die beständige übergeht. Bequemer gewinnt man die Säure, wenn man weissen Phosphor mit verdünnter Salpetersäure oxydiert. Er löst sich dann unter Entwickelung von Stickoxyd auf; die entstandene Phosphorsäure kann von der übrigen Salpetersäure und ihren Reduktionsprodukten leicht durch starkes Eindampfen und Erhitzen befreit werden.

Man erhält auf diese Weise die Orthophosphorsäure als eine zähe Flüssigkeit, die langsam und schwierig krystallisiert. Der Schmelzpunkt der reinen Säure liegt bei 42°; durch die Gegenwart von Wasser wird er erniedrigt, ebenso aber auch durch die Gegenwart der wasserärmeren Säuren. Dies rührt daher, dass allgemein der Schmelzpunkt jedes Stoffes durch die Gegenwart eines fremden Stoffes erniedrigt wird.

Unreine Phosphorsäure gewinnt man aus der Knochenasche. Die Knochen der Säugetiere bestehen zum Teil aus dem Calciumsalz der Orthophosphorsäure, zum Teil aus organischer stickstoffhaltiger Substanz, die beim Kochen in Leim übergeht. Erhitzt man Knochen an der Luft, so werden sie durch Verkohlung der organischen Stoffe erst schwarz;

setzt man aber die Erhitzung fort, so verbrennt die Kohle und das phosphorsaure Calcium hinterbleibt in Gestalt weisser Massen von der äusseren Form der Knochen. Man nennt diesen Rückstand Knochenasche.

Wird gepulverte Knochenasche mit verdünnter Schwefelsäure vermischt, so erfolgt ein Vorgang von der Art der S. 298 geschilderten. Calciumsulfat ist ein schwerlösliches Salz; deshalb bildet es sich aus der Schwefelsäure und dem phosphorsauren Calcium, und gleichzeitig entsteht Phosphorsäure. Durch Filtrieren der Masse trennt man die entstandene wässerige Lösung der Phosphorsäure von dem Niederschlage des Calciumsulfats.

Da indessen das letztere Salz nicht allzu schwerlöslich ist, so bleibt eine gewisse Menge davon in der Lösung. Da ausserdem die Knochenasche nicht reines Calciumphosphat ist und einige von den Beimengungen gleichfalls lösliche Verbindungen unter der Einwirkung der Schwefelsäure bilden, so ist die auf solche Weise hergestellte Phosphorsäure unrein, wenn sie auch für manche technische Zwecke rein genug ist.

Wie aus dieser Beschreibung hervorgeht, ist Phosphorsäure in Wasser löslich. Sie ist dies in der That in so hohem Grade, dass der Betrag der Löslichkeit bisher nicht gemessen worden ist. Schon kleine Zusätze von Wasser setzen den Schmelzpunkt der Phosphorsäure unter die Zimmertemperatur herab und verwandeln sie so in eine Lösung, die allerdings nur wenig Lösungsmittel, d. h. Wasser enthält.

Die wässerige Lösung reagiert gegen Lackmus sauer und hat einen rein und angenehm sauren Geschmack. Ihre elektrische Leitfähigkeit ist verhältnismässig gering; ein Mol Phosphorsäure in 10 Liter Wasser gelöst enthält nur ein Viertel soviel Wasserstoffion, als eine gleich verdünnte Salzsäure.

Die Phosphorsäure ist eine dreibasische Säure und kann daher drei Reihen von Salzen bilden, in denen ein, zwei oder drei Verbindungsgewichte Wasserstoff durch Metalle ersetzt sind. Man unterscheidet die Salze, da es hier zwei verschiedene saure und ein normales giebt, durch die Angabe, wie viele Verbindungsgewichte Wasserstoff ersetzt sind, in griechischen Zahlwörtern. So ist Monokaliumphosphat das Salz KH_2PO_4; Dinatriumphosphat das Salz Na_2HPO_4 und Trisilberphosphat das Salz Ag_3PO_4. In der Natur kommen nur Salze des letzten Typus oder normale Salze vor.

Versucht man in wässeriger Lösung die Phosphorsäure mit Natron unter Mithilfe von Lackmus zu neutralisieren, so findet man keinen scharfen Übergang. Statt der drei Verbindungsgewichte Natron, die man gemäss der Gleichung $H_3PO_4 + 3NaOH = Na_3PO_4 + 3H_2O$ zur Bildung des normalen Salzes verbrauchen müsste, verbraucht man weniger als zwei, bis basische Reaktion eintritt, und die Bläuung des Lackmus erfolgt allmählich, so dass man den Augenblick, wo die Flüssigkeit neutral reagiert, nicht anzugeben vermag. Auch hängt die Natronmenge

von der Verdünnung ab; die Bläuung tritt um so früher ein, je verdünnter die Lösung ist.

Die Ursache dieser Erscheinungen liegt an der Verschiedenheit in der Dissociation der drei Wasserstoffe der Phosphorsäure. Die Spaltung $H_3PO_4 = H^{\cdot} + H_2PO_4'$ tritt verhältnismässig leicht und in messbarem Betrage ein. Die weitere Spaltung $HPO_4' = H^{\cdot} + HPO_4''$ erfolgt bereits sehr spärlich, und die dritte Spaltung $HPO_4'' = H^{\cdot} + PO_4'''$ in äusserst geringem Betrage. Wenn daher ein normales Salz, z. B. das Natriumsalz Na_3PO_4, in Wasser gelöst wird, so kann das entsprechende Ion PO_4''' nicht bestehen, sondern es wirkt auf das Lösungswasser in dem Sinne der Gleichung $PO_4''' + H_2O = HPO_4'' + OH'$ ein. Es entsteht Hydroxylion, und die Flüssigkeit muss demgemäss basisch reagieren. Es liegt mit anderen Worten wieder ein Fall von Hydrolyse (S. 255) vor.

Auch das zweiwertige Ion HPO_4'' erleidet in wässeriger Lösung in geringem Masse eine ähnliche Umwandlung $HPO_4'' + H_2O = H_2PO_4' + OH'$, so dass auch das Dinatriumphosphat eine schwache Hydrolyse erfährt und deshalb eine geringe basische Reaktion zeigt. Diese ist indessen sehr viel geringer, als beim normalen Salze.

Da diese verschiedenen Gleichgewichte nebeneinander bestehen und ausserdem von der Temperatur und Verdünnung abhängig sind, so ist einleuchtend, dass bei der Neutralisation das Wasserstoffion nicht plötzlich verschwindet, wie bei den starken Säuren, sondern seine Menge sich allmählich und stetig vermindert. Daher tritt auch kein plötzlicher, sondern ein stetiger Farbwechsel beim anwesenden Lackmus ein.

Die Bildungswärme des dreiwertigen Phosphations PO_4''' beträgt 1246 J; die des zweiwertigen PO_4H'' 1277 J.

Pyrophosphorsäure. Wenn man Orthophosphorsäure vorsichtig auf 250° erhitzt, so verliert sie Wasser und geht in Pyrophosphorsäure, $H_4P_2O_7$, über. Der Vorgang erfolgt nach der Gleichung



$$2H_3PO_4 = H_4P_2O_7 + H_2O.$$

Ein sichereres Mittel, reine Pyrophosphorsäure zu erhalten, besteht in der Erhitzung solcher Salze der Orthophosphorsäure, welche gerade genug Wasserstoff enthalten, damit ein Pyrophosphat hinterbleibt. Dies ist der Fall bei den Salzen, in denen zwei Wasserstoffe durch Metall ersetzt sind, z. B. beim gewöhnlichen Dinatriumphosphat. Erhitzt man dies Salz, so geht folgender Vorgang vor sich:



$$2HNa_2PO_4 = Na_4P_2O_7 + H_2O.$$

Aus dem entstandenen Pyrophosphat kann man durch Überführung in das schwerlösliche Bleisalz und Zersetzung dieses durch Schwefelwasserstoff die freie Pyrophosphorsäure in wässeriger Lösung herstellen.

Ungleich der Pyroschwefelsäure und der pyroschwefligen Säure (S. 300 u. 290) behält die Pyrophosphorsäure in wässeriger Lösung ihren Zustand zunächst bei und wandelt sich nur langsam in Orthophosphorsäure um. Letztere stellt den beständigen Zustand dar, dem sich

die wässerige Lösung der Säure unter allen Umständen annähert. Die Geschwindigkeit, mit welcher dieser Gleichgewichtszustand erreicht wird, hängt von der Temperatur und der Konzentration des Wasserstoffions in der Lösung ab; dieses beschleunigt die Umwandlung katalytisch. Daher findet der Übergang viel schneller statt, wenn man die Lösung mit Salpetersäure versetzt und dadurch den Gehalt an Wasserstoffion vermehrt.

Die Pyrophosphorsäure unterscheidet sich von der Orthosäure durch verschiedene Reaktionen, abgesehen von der Zusammensetzung der Salze. Wie aus der Formel hervorgeht, ist sie vierbasisch und bildet demgemäss vier Reihen von Salzen. Die neutralen oder normalen Salze enthalten auf ein Verbindungsgewicht Phosphor zwei Verbindungsgewichte eines einbasischen Metalles oder einwertigen Kations, während normale Salze der Orthophosphorsäure drei Verbindungsgewichte einwertigen Kations auf eines Phosphor enthalten.

Um beide Säuren zu unterscheiden, setzt man zu der Lösung Silbernitrat. Ist Orthophosphorsäure oder allgemein das Ion PO_4''' zugegen, so fällt ein gelbes Silbersalz von der Zusammensetzung Ag_3PO_4; Pyrophosphate oder das Ion P_2O_7'''' geben dagegen einen weissen Niederschlag von der Zusammensetzung $Ag_4P_2O_7$. Durch diese Reaktion kann man auch die langsame Umwandlung einer Lösung von Pyrophosphorsäure in Orthophosphorsäure beobachten.

Metaphosphorsäure. Bei stärkerem Erhitzen geht die Orthophosphorsäure in Metaphosphorsäure über, welche bei der Analyse eine Zusammensetzung HPO_3 ergiebt. Sie ist indessen nicht nach der einfachen Formel zusammengesetzt, sondern nach einer vielfachen Formel $(HPO_3)_n$, wo n eine ganze Zahl ist. Es giebt verschiedene Metaphosphorsäuren, die sich wahrscheinlich durch die Verschiedenheit der n-Werte unterscheiden, doch ist die Chemie dieser Verbindungen noch ziemlich wenig aufgeklärt.

Metaphosphorsäure wird auf die angegebene Weise als eine glasartige Masse erhalten, die bei höherer Temperatur zu einer zähen Flüssigkeit schmilzt und beim Erkalten amorph erstarrt. Die „glasartige“ Phosphorsäure des Handels ist Metaphosphorsäure. In Wasser löst sich dieses Glas zu einer sauren Flüssigkeit auf, deren Reaktionen von denen der anderen Phosphorsäuren verschieden sind. Sie giebt zwar ein weisses Silbersalz, wie Pyrophosphorsäure, hat aber daneben die Eigenschaft, Eiweiss zu fällen, was die anderen Phosphorsäuren nicht thun. Man bedient sich daher der Lösung der Metaphosphorsäure, um die Anwesenheit von Eiweiss, z. B. im Harn, zu erkennen. Die Lösung der Säure muss zu diesem Zwecke frisch dargestellt sein, da sie beim Aufbewahren langsam in Orthophosphorsäure übergeht.

Für diese Umwandlung gelten dieselben allgemeinen Bemerkungen, die für die entsprechende Umwandlung der Pyrophosphorsäure gemacht worden sind. Als Zwischenstufe ist indessen Pyrophosphorsäure nicht

nachgewiesen worden, obwohl es aus theoretischen Gründen wahrscheinlich ist, dass sie wirklich auftritt.

Auch bei der Auflösung von Phosphorpentoxyd in Wasser entsteht als erstes Produkt Metaphosphorsäure, und nicht die unter diesen Umständen beständigste Form, Orthophosphorsäure, gemäss dem allgemeinen Gesetze vom Erstauftreten der unbeständigeren Formen.

Chloride der Phosphorsäure. Wenn die Orthophosphorsäure fähig wäre, noch ein Verbindungsgewicht Wasser aufzunehmen, so würde eine fünfbasische Säure entstehen: $H_3PO_4 + H_2O = H_5PO_5$ oder $P(OH)_5$. Denkt man sich in dieser Säure sämtliche Hydroxyle durch Chlor ersetzt, so ergiebt sich PCl_5, das bereits besprochene Phosphorpentachlorid. In der That giebt dies Chlorid mit Wasser zersetzt neben Chlorwasserstoffsäure Phosphorsäure: $PCl_5 + 4H_2O = H_3PO_4 + 5HCl$.

Ausser diesem Chlorid kennt man aber noch das Chlorid der Orthophosphorsäure, wenn deren Formel $PO(OH)_3$ geschrieben wird. Dieses Chlorid hat die Zusammensetzung $POCl_3$ und heisst gewöhnlich Phosphoroxychlorid.

Phosphoroxychlorid ist eine farblose Flüssigkeit von 1·68 Dichte, die bei 107° siedet und an der Luft raucht. Mit Wasser zersetzt sie sich heftig zu Chlorwasserstoff und Orthophosphorsäure, $POCl_3 + 3H_2O = H_3PO_4 + 3HCl$.

Man stellt diese Verbindung durch die Einwirkung geringer Wassermengen auf das Pentachlorid her: $PCl_5 + H_2O = POCl_3 + 2HCl$. Statt des Wassers können zahlreiche andere Verbindungen dienen, in denen Sauerstoff und Wasserstoff vorhanden sind. Wird eine solche Verbindung mit R.OH bezeichnet, so erfolgt die Reaktion nach dem Schema $R.OH + PCl_5 = R.Cl + POCl_3 + HCl$. Dieser Vorgang vollzieht sich bei Hydroxylverbindungen so leicht und regelmässig, dass man sich seiner bedient, um festzustellen, ob man in einer vorgelegten Verbindung Hydroxyl annehmen soll oder nicht; namentlich in der organischen Chemie dient so das Phosphorpentachlorid als Reagens auf Hydroxyl.

Als Beispiel für diese Wirkungsweise sei angeführt, dass Schwefelsäure bei der Behandlung mit Phosphorpentachlorid Chlorsulfonsäure oder Sulfurylchlorid (S. 311), je nach den Mengenverhältnissen, giebt. Die Reaktionen erfolgen nach den Formeln $SO_2(OH)_2 + PCl_5 = HOSO_2Cl + HCl + POCl_3$ und $H_2SO_4 + 2PCl_5 = SO_2Cl_2 + 2POCl_3 + 2HCl$.

Ebenso entsteht Nitrylchlorid durch die Einwirkung des Pentachlorids auf Salpetersäure: $NO_2OH + PCl_5 = NO_2Cl + HCl + POCl_3$.

Eine andere Bildungsweise des Phosphoroxychlorids ist die aus Phosphorpentachlorid und -pentoxyd. Sie erfolgt nach $P_2O_5 + 3PCl_5 = 5POCl_3$, wenn man die beiden Stoffe im richtigen Gewichtsverhältnisse in Röhren einschmilzt und diese erhitzt.

* Das Verfahren, Stoffe in Glas eingeschmolzen aufeinander wirken zu lassen, wird dort eingeschlagen, wo es sich darum handelt, eine höhere Temperatur anzuwenden, die oberhalb der Siedetemperatur eines

der beteiligten Stoffe unter Atmosphärendruck liegt. Die Notwendigkeit einer höheren Temperatur tritt ein, wenn die Reaktion bei niedrigerer nicht schnell genug verläuft. Auch beim Einschlusse in Glasröhren, die aus starkem Glase hergestellt und sorgfältig zugeschmolzen sein müssen, wird der flüchtige Stoff zwar teilweise verdampfen; dadurch steigt aber der Druck im Inneren der Röhre und damit der Siedepunkt, so dass der grösste Teil des Stoffes doch nicht in Dampfgestalt übergeht.

* Der hierbei entstehende Druck hat im allgemeinen nur einen geringen Einfluss auf den chemischen Vorgang; das wesentliche ist die Möglichkeit, die Temperatur zu steigern, ohne dass der Stoff verdampft.

Die Bildungswärme des Phosphoroxychlorids ist 611 J.

Phosphorige Säure. Durch Zersetzen des Phosphortrichlorids, PCl_3, mit Wasser entsteht die Verbindung PO_3H_3, welche saure Eigenschaften hat und phosphorige Säure heisst.

Der Vorgang, welcher zur Bildung der phosphorigen Säure führt, wird durch die Gleichung $PCl_3 + 3H_2O = P(OH)_3 + 3HCl$ dargestellt. Er erfolgt unter starker Erhitzung, welche leicht eine weitere Zersetzung der phosphorigen Säure bewirkt. Es ist daher zweckmässig, statt des reinen Wassers konzentrierte Chlorwasserstoffsäure zu nehmen. Der entstehende Chlorwasserstoff wird dann nicht gelöst, sondern entweicht gasförmig, und dadurch wird die Reaktionswärme um die Lösungswärme des Chlorwasserstoffs vermindert. Die entstandene saure Flüssigkeit wird durch Eindampfen auf dem Wasserbade von dem überschüssigen Chlorwasserstoff befreit und beim Erkalten krystallisiert aus der Flüssigkeit die reine bei 74^0 schmelzende phosphorige Säure aus.

Da die phosphorige Säure ein Verbindungsgewicht Sauerstoff weniger enthält, als die Phosphorsäure, so kann sie unter Sauerstoffaufnahme in diese übergehen und wirkt dann als Reduktionsmittel. Beim Erhitzen wirkt sie in solcher Weise auf sich selbst, wobei ein Teil bis zu Phosphorwasserstoff reduziert wird: $4H_3PO_3 = 3H_3PO_4 + PH_3$. Hierbei ist die Entstehung von Orthophosphorsäure angenommen. Thatsächlich verliert diese gleichzeitig Wasser und geht in Metaphosphorsäure über. Die entsprechende Ergänzung der Gleichung lässt sich leicht anbringen. Der entstehende Phosphorwasserstoff entzündet sich bei der Zersetzungstemperatur und verbrennt mit grünlicher Flamme.

Auch in wässeriger Lösung verhält sich die phosphorige Säure als Reduktionsmittel und entzieht vielen Stoffen Sauerstoff oder Halogen. So werden insbesondere lösliche Silber- und Quecksilberverbindungen zu Metall reduziert, das sich aus der Lösung ausscheidet. Man bedient sich dieser Reaktion insbesondere zur Erkennung gelöster Quecksilberverbindungen.

Bei der Neutralisation der phosphorigen Säure unter Beihilfe von Lackmus oder einem anderen Indikator erhält man keine scharfen Übergänge. Die Flüssigkeit wird blau, bevor das zweite Äquivalent Natron oder Kali zugefügt worden ist, so dass höchstens zwei Verbindungsgewichte Wasserstoff der Säure in wässeriger Lösung durch Metalle

ersetzt werden können, und auch in fester Gestalt sind keine Salze der phosphorigen Säure bekannt, in denen mehr als zwei Verbindungsgewichte Wasserstoff ersetzt sind. Die phosphorige Säure wird deshalb als zweibasische Säure aufgefasst und ihre Formel wird H_2PO_3H geschrieben.

* Man kann dies Verhalten dadurch zum Ausdruck bringen, dass man annimmt, die zwei vertretbaren Wasserstoffe seien mit Sauerstoff zu Hydroxyd verbunden, während der dritte unmittelbar mit Phosphor vereinigt ist. Dies ergäbe die Formel $\mathrm{O\overset{OH}{\underset{H}{P}}OH}$. Hiernach wäre phosphorige Säure ein Abkömmling der Phosphorsäure, in welcher ein Hydroxyl durch Wasserstoff ersetzt ist.

* Hiergegen spricht aber der Umstand, dass phosphorige Säure glatt durch Wasser aus Phosphortrichlorid entsteht. Die Bildung der Säure durch Wasser ist eine typische Reaktion der Säurechloride; diese sind andererseits Produkte der Säuren, welche entstehen, indem das Hydroxyl durch Chlor ersetzt wird. Nach diesen Reaktionen sollte Phosphortrichlorid das Chlorid der phosphorigen Säure sein, diese also die Formel $P(OH)_3$ haben.

* Der Widerspruch ist nicht unlösbar. Es ist nicht notwendig, dass aller Wasserstoff, der im Hydroxyl vorhanden ist, auch notwendig durch Metalle ersetzbar sein soll. Nach den Erörterungen von S. 277 muss die stufenweise Dissociation einer mehrbasischen Säure für jede fernere Stufe schwieriger stattfinden. Es liegt hier der Fall vor, dass die letzte Stufe so schwierig erreicht wird, dass unter normalen Verhältnissen überhaupt keine Vertretung des dritten Wasserstoffs durch Metalle stattfindet, und die Formel $P(OH)_3$ kann ganz wohl mit der zweibasischen Natur der phosphorigen Säure vereinigt werden. Will man dies zum Ausdruck bringen, so kann man die Formel auch $H_2PO_2(OH)$ schreiben.

* Die eben dargelegten Erörterungen geben ein Beispiel dafür, wie man durch die Schreibweise der Formel einer Verbindung deren sogenannte „Konstitution“ auszudrücken versucht. Man versteht darunter, dass man der Formel eine Gestalt giebt, welche die wichtigsten Reaktionen des fraglichen Stoffes so zum Ausdrucke bringt, dass sie leicht aus der Formel abgelesen werden können.

* Das Mittel hierzu besteht darin, dass man solche Elemente, die oft gleichzeitig austreten, so zusammenstellt, dass sie nebeneinander in der Formel erscheinen; oft sondert man sie von den anderen Elementen noch durch eine Klammer oder einen Punkt ab.

* Eine solche Sonderung lässt sich beispielsweise in dem Falle der Salze sehr gut in Bezug auf die beiden Ionen durchführen, und man schreibt daher die Formel des Ammoniumnitrats nicht $N_2H_4O_3$, wodurch die Gesamtzusammensetzung dargestellt ist, sondern in der Gestalt $NH_4.NO_3$, zum Zeichen, dass das Salz bei der Auflösung in Wasser in die Ionen $NH_4^{\cdot}$ und NO_3' zerfällt.

*Diese Trennung macht bereits einige Schwierigkeit im Falle der mehrbasischen Säuren, welche mehrere Ionen bilden können. Man nimmt sie dann meist in solcher Weise vor, dass man allen Wasserstoff, der Wasserstoffion bilden könnte, wenn die Dissociation vollständig wäre, aussondert; so schreibt man Phosphorsäure H_3PO_4, und lässt somit alle drei Wasserstoffe als Ionen auftreten, obwohl in wässeriger Lösung das dritte Wasserstoff nur in sehr geringem Betrage abgespalten wird. Bei der phosphorigen Säure werden nur zwei Wasserstoffe als Ionen betrachtet, obwohl es sich wahrscheinlich nur um einen Stufenunterschied handelt, nicht um einen grundlegenden.

*Noch weniger ist die Forderung einer allgemein gültigen Formel erfüllbar, wenn es sich um sauerstoffhaltige Säuren handelt, welche einerseits Wasserstoffion abspalten können, andererseits bei Ausschluss von Wasser sich als Hydroxylverbindungen verhalten. Dies ist z. B. bei der Schwefelsäure der Fall. Man hilft sich dann, indem man je nach der Reaktion, die man zum Ausdruck bringen will, verschiedene Formeln anwendet. Demgemäss schreibt man die Schwefelsäure als Säure H_2SO_4 oder $H_2 \cdot SO_4$, als Hydroxylverbindung dagegen $SO_2(OH)_2$. Man kann mit anderen Worten die „Konstitution" der Schwefelsäure nicht durch eine einzige Formel ausdrücken, und wendet demnach je nach Bedarf mehrere an.

*Man könnte wohl auch beide Formeln vereinigen, indem man die letztere benutzt, und die Regel aufstellt, dass der mit Sauerstoff im Hydroxyl verbundene Wasserstoff zur Abspaltung als Wasserstoffion besonders befähigt sei. Indessen kommt man dann wieder in den Widerspruch bei der phosphorigen Säure zurück, abgesehen davon, dass die basischen Hydroxyde gar keine Abspaltung ihres Wasserstoffs erkennen lassen.

*Man muss sich fragen, wie es kommt, dass diese Beziehungen eine so schwankende Formulierung ergeben, während viele andere Beziehungen sich vollkommen scharf und widerspruchsfrei hatten aufstellen lassen. Die Antwort ist, dass es sich hier um die Darstellung sehr mannigfaltiger Verhältnisse handelt, deren Gesetze von sehr viel mehr Veränderlichen abhängen, als in der chemischen Formel zum Ausdruck gebracht werden. Die Aufgabe besteht ja in der Veranschaulichung aller Umsetzungen, welche ein gegebener Stoff mit anderen Stoffen zeigen kann; diese Umsetzungen sind ausserdem in ihrem Ergebnis nicht eindeutig, sondern hängen in weitem Masse von äusseren Bedingungen, wie Temperatur und Druck, bez. Konzentration ab. Alle diese Mannigfaltigkeiten lassen sich natürlich nicht mit den einfachen Mitteln der gegenseitigen Anordnungen der Elementenzeichen darstellen, selbst wenn man den Raum zu Hilfe nimmt, und so muss eine „Konstitutionsformel" immer einseitig bleiben und sich auf die Darstellung bestimmter, durch ihr häufiges Vorkommen besonders wichtiger Verhältnisse beschränken.

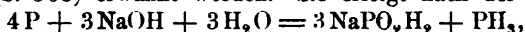
Bei sehr vorsichtiger Oxydation des Phosphors in einem gemässigten Luftstrome erhält man einen weissen Stoff, der sich von dem Phosphor-

pentoxyd durch seinen niedrigen Schmelzpunkt (22·5°) und seine Leichtflüchtigkeit (Siedepunkt 173°) unterscheidet. Die Analyse ergiebt drei Verbindungsgewichte Sauerstoff auf zwei Phosphor: die Messung der Dampfdichte aber führt zu dem Normalgewicht 220 und daher zu der Formel P_4O_6. Es ist das Anhydrid der phosphorigen Säure, denn



$$P_4O_6 + 6H_2O = 4H_3PO_3.$$

Unterphosphorige Säure. Die Bildung der Salze dieser Säure aus Phosphor und Natron- oder Kalilösung ist bereits beim Phosphorwasserstoff (S. 363) erwähnt worden. Sie erfolgt nach der Gleichung



$$4P + 3NaOH + 3H_2O = 3NaPO_2H_2 + PH_3,$$

und das entstehende Salz befindet sich in der Lösung. Wenn es sich um die Gewinnung der Säure handelt, so wendet man Baryumhydroxyd an, welches ganz ähnlich wirkt und unterphosphorigsaures Baryum oder Baryumhypophosphit in der Lösung entstehen lässt. Durch Eindampfen und Umkrystallisieren gewinnt man das Salz rein und zersetzt es dann mit der erforderlichen Menge Schwefelsäure. Aus der wässerigen Lösung der freien Säure gewinnt man diese durch vorsichtiges Eindampfen als eine krystallinische Masse, die bei 17° schmilzt und in Wasser sehr leicht löslich ist.

Die unterphosphorige Säure hat die Zusammensetzung H_3PO_2; von den drei Verbindungsgewichten Wasserstoff lässt sich aber nur eines durch Metalle vertreten, so dass die Säure einbasisch ist. Um dies anzudeuten, kann man sie $H.PO_2H_2$ schreiben.

In ihren anderen Reaktionen ist die unterphosphorige Säure der phosphorigen sehr ähnlich. Sie ist wie diese ein Reduktionsmittel, welches edle Metalle aus ihren Lösungen fällt; auch entwickelt sie beim Erhitzen für sich Phosphorwasserstoff, der sich alsbald entzündet.

Die Salze sind fast alle in Wasser leicht löslich, so dass keines von ihnen als Erkennungsmittel dienen kann.

Eine Sauerstoffverbindung des Phosphors, die dem Anhydrid dieser Säure entspräche, und die die Formel P_2O haben müsste, ist nicht bekannt.

Unterphosphorsäure. In der sauren Flüssigkeit, zu welcher der Phosphor zerfliesst, wenn man ihn an feuchter Luft liegen lässt, ist ausser Phosphorsäure und phosphoriger Säure eine zwischen beiden stehende Verbindung enthalten, die Unterphosphorsäure genannt wird und die Zusammensetzung $H_4P_2O_6$ hat. Wie man aus der Formel ersieht, ist es eine vierbasische Säure.

Man gewinnt sie aus dem erwähnten Gemenge, wenn man dieses teilweise mit Natron neutralisiert und stehen lässt; es scheidet sich dann langsam das saure Natriumsalz $Na_2H_2P_2O_6$ aus, welches man in das sehr schwerlösliche Bleisalz verwandelt, das durch Schwefelsäure oder Schwefelwasserstoff zersetzt werden kann.

Die Unterphosphorsäure verhält sich im allgemeinen der phosphorigen Säure ähnlich, hat aber weniger ausgeprägte reduzierende Eigen-

schaften. Beim Erhitzen geht die freie Säure wie alle niederen Säuren des Phosphors in Phosphorsäure über, indem sich gleichzeitig Phosphorwasserstoff entwickelt, der teilweise verbrennt, teilweise in Wasserstoff und roten Phosphor zerfällt.

Schwefelverbindungen des Phosphors. Wenn man weissen Phosphor und Schwefel zusammenbringt, so erhält man gelbliche Flüssigkeiten, die an der Luft rauchen und sich sehr leicht entzünden. Man hat sie lange Zeit als Verbindungen des Phosphors mit Schwefel angesehen, doch hat sich herausgestellt, dass es sich nur um Lösungen des einen Elements im anderen handelt. Da der Schmelzpunkt jedes festen Stoffes durch die Auflösung eines anderen erniedrigt wird, so muss dies auch beim Phosphor durch die Auflösung von Schwefel geschehen. Nur der Umstand, dass hierdurch der Schmelzpunkt des Phosphors, der für sich bei 44° liegt, bis unter Zimmertemperatur herabgedrückt wird, so dass die an Schwefel reicheren Lösungen flüssig bleiben, hat den Eindruck hervorgerufen, als fände hier eine chemische Verbindung statt.

Dagegen erhält man Verbindungen beider Elemente, die den Sauerstoffverbindungen des Phosphors entsprechen, wenn man sie in höherer Temperatur aufeinander wirken lässt. Mit weissem Phosphor werden dabei so grosse Wärmemengen entwickelt, dass gefährliche Explosionen eintreten können; benutzt man roten Phosphor, der bedeutend weniger Energie enthält, so ist die Wärmeentwickelung entsprechend geringer, und der Vorgang lässt sich bequem in der Gewalt halten.

Man mischt die beiden Stoffe in Verhältnissen, die den Formeln P_3S_6 und P_2S_5 entsprechen, bringt das Gemisch in einen Glaskolben und erwärmt es an einer Stelle. Dann setzt sich der Verbindungsvorgang schnell aber nicht explosiv durch die ganze Masse fort. Die entstehende Verbindung ist zunächst flüssig, erstarrt aber bald zu einer gelbgrauen festen krystallinischen Masse. Beide Verbindungen P_3S_6 und P_2S_5 sind nach dem Ansehen kaum zu unterscheiden. Die gelbgraue Farbe rührt von den Verunreinigungen des roten Phosphors her; die reinen Verbindungen sind gelbe krystallinische Massen, die ähnlich dem Schwefel, nur blasser aussehen.

An der Luft entzünden sich die Verbindungen nicht von selbst; beim Erhitzen verbrennen sie zu Schwefeldioxyd und Phosphorpentoxyd. Sie riechen nach Schwefelwasserstoff, weil sie sich mit dem Wasserdampf der Luft zu diesem Gase und Phosphorsäure, bez. phosphoriger Säure umsetzen: $P_2S_5 + 8\,H_2O = 2\,H_3PO_4 + 5\,H_2S$. Auf hydroxylhaltige Verbindungen wirken sie ähnlich ein, indem sie diese in entsprechende Schwefelverbindungen überführen.

Ausser diesen beiden Verbindungen giebt es noch zwei andere Phosphorsulfide, deren Zusammensetzung durch die Formeln P_4S_3 und P_4S_7 dargestellt wird. Sie lassen sich durch Zusammenschmelzen der Elemente in den entsprechenden Verhältnissen und Destillation unter vermindertem Druck rein erhalten.

Bei der Analogie in der Zusammensetzung des Phosphorpentasulfids mit dem entsprechenden Oxyd kann man sich fragen, ob sich nicht auch vom Sulfid Säuren ableiten lassen, wie dies bei dem Oxyd der Fall ist. Es ist sehr wahrscheinlich, dass eine ganze Reihe von Säuren besteht, die den sauerstoffhaltigen Phosphorsäuren entsprechen, indem sie Schwefel an Stelle des Sauerstoffs enthalten. Doch sind sie sehr wenig beständig, da sie sich durch Wasser leicht unter Entwickelung von Schwefelwasserstoff in die entsprechenden Sauerstoffverbindungen verwandeln. Es soll daher auf diese Verbindungen nicht eingegangen werden, zumal sich ähnliche, nur beständigere und besser gekennzeichnete beim Arsen finden, die dort besprochen werden sollen.

Recht beständig ist dagegen das Phosphorsulfochlorid, die den Phosphoroxychlorid entsprechende Schwefelverbindung. Es ist nach der Formel $PSCl_3$ zusammengesetzt und kann erhalten werden, indem man Phosphortrichlorid mit Schwefel erhitzt. Ebenso entsteht es durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Schwefelwasserstoff. Es ist eine farblose Flüssigkeit, die bei 125° siedet und sich mit Wasser viel weniger heftig zersetzt, als das Oxychlorid. Hierbei bildet sich Phosphorsäure, Chlorwasserstoffsäure und Schwefelwasserstoff: $PSCl_3 + 4H_2O = H_3PO_4 + 3HCl + H_2S$.

Valenz oder Wertigkeit. Die Thatsache, dass in der Schwefelsäure zwei Verbindungsgewichte Wasserstoff auf ein Verbindungsgewicht Schwefel vorhanden ist, lässt sich, wie geschehen, durch die Bezeichnung des Anions SO_4 als „zweiwertig“ ausdrücken. Ebenso wird man das Anion einer dreibasischen Säure dreiwertig nennen, u. s. w.

Auf der anderen Seite giebt es ausser dem einwertigen Kation Wasserstoff und den anderen einwertigen Kationen, welche je ein Verbindungsgewicht Wasserstoff vertreten, auch solche, von denen ein Verbindungsgewicht zwei oder drei, auch mehr Verbindungsgewichte Wasserstoff vertreten kann. Dementsprechend giebt es ein- und mehrwertige Kationen.

*Man kann fragen, weshalb man nicht die Verbindungsgewichte aller Elemente so bestimmt, dass nur einwertige Ionen angenommen zu werden brauchen. Die Antwort liegt darin, dass alsdann ein Widerspruch mit den Ergebnissen der Bestimmungen des Normalgewichtes eintreten würde. So ist Calcium als ein zweiwertiges Kation bezeichnet worden, weil die in der Verbindung $CaCl_2$ enthaltene Menge Calciumion den gleichen Einfluss auf den Gefrierpunkt ausübt, wie die in der Verbindung KCl enthaltene Menge Kaliumion.

*Ein zweiter Grund gegen die Durchführbarkeit einer Formulierung nur einwertiger Ionen liegt in dem Umstande, dass es eine Anzahl Ionen giebt, die bei gleicher Zusammensetzung (es sind zum Teil elementare Ionen) je nach Umständen verschiedene Wertigkeit haben, während ihr Normalgewicht das gleiche bleibt. Dies ist z. B. beim Eisen der Fall,

welches zwei- und dreiwertige Ionen zu bilden vermag, welche beide das gleiche, durch das Zeichen Fe ausgedrückte Normalgewicht haben.

Geht man demnach von irgend einer Säure H_nA aus, so wird man, wenn in dieser Verbindungsgewichte Wasserstoff durch Metalle ersetzbar sind, das Anion A ein n-wertiges nennen. Ebenso wird man ein Kation, von dem ein Verbindungsgewicht bei der Verdrängung des Wasserstoffs aus der Säure m Verbindungsgewichte Wasserstoff ersetzt, ein m-wertiges nennen. Diese Rechnung beruht auf der Messung der Wertigkeit an der Einheit des Wasserstoffs. Erfahrungsmässig ist keine kleinere Einheit erforderlich, da es kein Anion giebt, von dem ein Normalgewicht weniger als ein Verbindungsgewicht Wasserstoff enthielte, und kein Kation, von dem ein Verbindungsgewicht weniger Wasserstoff ersetzte.

Aus dieser Darstellung geht gleichzeitig hervor, dass die Wertigkeit der Anionen und der Kationen so bestimmt wird, dass beide in jedem Salze den gleichen Betrag haben müssen. Es braucht nicht notwendig gerade ein n-wertiges Kation immer nur mit einem n-wertigen Anion verbunden zu sein; vielmehr genügt es, wenn die Summe der Wertigkeiten der Kationen gleich der der Anionen ist. Um diese gleichen Beträge herzustellen, muss die Anzahl der zusammentretenden Ionen je nach deren Wertigkeit verschieden sein; so verlangt ein zweiwertiges Kation zwei einwertige Anionen, und soll sich ein dreiwertiges Anion mit einem zweiwertigen Kation verbinden, so müssen auf zwei Verbindungsgewichte der ersten drei Verbindungsgewichte des zweiten in das Salz eintreten, damit die Summen der beiderseitigen Wertigkeiten gleich, nämlich sechs ist.

Erweiterung des Valenzbegriffes. Während der Wertigkeitsbegriff bei den Salzen gar keinem Zweifel unterliegt, da im Faradayschen Gesetze (S. 201) eine Möglichkeit gegeben ist, ihn experimentell auch unabhängig von chemischen Betrachtungen zu kontrollieren, so liegt in der Ausdehnung, die man diesem Begriffe auf die nicht salzartigen Stoffe zu geben versucht hat, kein so sicherer Boden mehr vor. Doch haben sich immerhin so viele Regelmässigkeiten auch in diesem weiteren Gebiete feststellen lassen, dass eine kurze Betrachtung derselben nützlich ist. Es soll gleich hervorgehoben werden, dass der Teil der Chemie, in welchem diese Anschauungen den meisten Nutzen gebracht haben, die organische Chemie ist. Dies kann zur Erklärung des Umstandes dienen, dass diese in der anorganischen Chemie weniger durchschlagenden Betrachtungen hier erörtert werden.

Vergleicht man die Zusammensetzung der Wasserstoffverbindungen der bisher besprochenen Elemente, so ergiebt sich die nachstehende Übersicht.

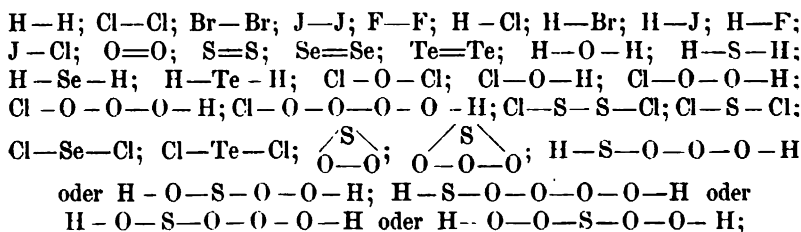
Halogene:	$\underline{HH}$, HF, HCl, HBr, HJ.
Sauerstoffgruppe:	H_2O, H_2S, H_2Se, H_2Te.
Stickstoffgruppe:	H_3N, H_3P.

Nimmt man den Wasserstoff wieder als den Massstab, an dem man das Verbindungsvermögen der verschiedenen Elemente beurteilt, so kann man die Halogene als einwertig, die Elemente der Sauerstoffgruppe als zweiwertig, die der Stickstoffgruppe als dreiwertig bezeichnen. Wir werden alsbald sehen, dass der Kohlenstoff und seine Verwandten als vierwertig aufgefasst werden können.

Wenn wir wieder die Forderung stellen, dass jede Verbindung sich in zwei Anteile sondern lassen muss, in denen die beiderseits vorhandenen Valenzen gleiche Summen ergeben, so kann man an den Formeln der Verbindungen diese Forderung derart prüfen, dass man die Zeichen der einwertigen Elemente mit einem Strich, die der zweiwertigen mit zwei Strichen und die der dreiwertigen mit drei Strichen versieht. Dann ergiebt sich die Erfüllung der fraglichen Forderung, wenn man die Formel der Verbindung so schreiben kann, dass alle Elementzeichen durch Striche verbunden sind, und die Zahl der an jedem Zeichen endenden Striche mit der Valenz des bezeichneten Elementes übereinstimmt.

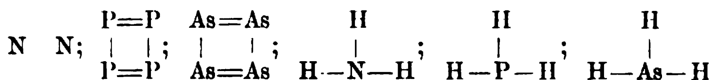
So werden die Elemente der Halogenreihe mit je einem Strich aufzutreten haben: H—; Cl—; Br—; J—; F—; die der Sauerstoffreihe mit zwei Strichen: —O—; —S—; —Se—; —Te—; die der Stickstoffreihe mit drei Strichen: —N=; —P=.

Prüfen wir die bisher beschriebenen Verbindungen unter diesem Gesichtspunkte, so finden wir, dass sich diese Bedingung zwar oft, aber doch nicht immer erfüllen lässt. So ist dies bei den nachstehenden Formeln allerdings möglich:



H—H; Cl—Cl; Br—Br; J—J; F—F; H—Cl; H—Br; H—J; H—F; J—Cl; O=O; S=S; Se=Se; Te=Te; H—O—H; H—S—H; H—Se—H; H—Te—H; Cl—O—Cl; Cl—O—H; Cl—O—O—H; Cl—O—O—O—H; Cl—O—O—O—O—H; Cl—S—S—Cl; Cl—S—Cl; Cl—Se—Cl; Cl—Te—Cl; (S mit O—O im Ring); (S mit O—O—O im Ring); H—S—O—O—O—H oder H—O—S—O—O—H; H—S—O—O—O—O—H oder H—O—S—O—O—O—H oder H—O—O—S—O—O—H;

ähnlich die übrigen Sauerstoffsäuren des Schwefels, Selens und Tellurs.



N≡N; P=P / P=P (Ring, senkrecht verbunden); As=As / As=As (Ring, senkrecht verbunden); H—N(H)—H; H—P(H)—H; H—As(H)—H.

Dagegen ist es nicht möglich bei den Verbindungen:



SCl_4, $SeCl_4$, NH_4Cl, PCl_5, PF_5, NO, NO_2,

und manchen anderen.

Man hat sich auf verschiedene Weise diesen Widersprüchen gegenüber zu helfen gesucht; meist mit der Annahme, dass die Elemente verschiedene Valenz haben können. So kann man offenbar die angege-

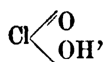
benen Schwefel- und Selenverbindungen auf einen vierwertigen Schwefel zurückführen, sowie die Stickstoff- und Phosphorverbindungen wenigstens teilweise auf eine fünfwertige Form der entsprechenden Elemente. Aber Stickoxyd und Stickstoffperoxyd würden zwei- oder vierwertigen Stickstoff verlangen.

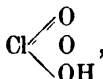
Was diesen Betrachtungen zu Grunde liegt, ist die Thatsache, dass die verschiedenen Verbindungen eines gegebenen Elements sich in Gruppen ordnen lassen, die untereinander näher verwandt sind, d. h. sich leicht ineinander überführen lassen und unter ähnlichen Umständen ähnliche Reaktionen geben. Die Zahl dieser Gruppen oder Typen ist bei den verschiedenen Elementen verschieden; während einige, z. B. der Kohlenstoff, nur wenige Gruppen mit ausserordentlich vielen Gliedern aufweisen, ist bei anderen die Anzahl der Gruppen gross, und die der jeder Gruppe einzuordnenden Vertreter klein. Indem man sich diese Gruppen oder Typen einprägt, kann man immerhin eine bessere Übersicht über die vorhandenen Mannigfaltigkeiten gewinnen, als durch ihr blosses Nebeneinanderstellen.

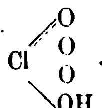
Vorläufig wären folgende Gruppen zu merken:

Wasserstoff ist einwertig, Sauerstoff zweiwertig.

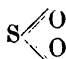
Die Halogene sind einwertig in den Wasserstoffsäuren und den von ihnen sich ableitenden Salzen. Ausserdem kennzeichnen sich noch der drei-, fünf- und siebenwertige Typus der Sauerstoffsäuren, von denen der mittlere der wichtigste ist, und der in den nachstehenden Formeln zum Ausdruck kommt.

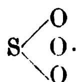




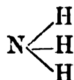


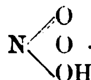
Die Elemente der Schwefelgruppe sind zweiwertig in den Wasserstoffsäuren und den entsprechenden Salzen. Daneben ist ein vierwertiger und ein sechswertiger Typus erkennbar, dessen Vertreter die schweflige Säure und die Schwefelsäure, bez. ihre Anhydride sind:





Stickstoff und Phosphor (nebst den später zu behandelnden Verwandten) sind vorwiegend drei- und fünfwertig. Typen: Ammoniak und Salpetersäure.





Für gewisse Zwecke, die später in den Vordergrund treten werden, ist es zweckmässig, die genannten Sauerstoffverbindungen alle als par-

tielle Anhydride von Hydroxylverbindungen zu betrachten. Da ein Sauerstoff zweiwertig, ein Hydroxyl dagegen einwertig ist, tritt die angenommene Valenz bei dieser Schreibart besser in den Vordergrund.

So haben wir bei den Halogenen, beispielsweise beim Chlor

Unterchlorige Säure	$Cl(OH$
Chlorige Säure	$ClO(OH)$ gleich $Cl(OH)_3 - H_2O$
Chlorsäure	$ClO_2(OH)$ gleich $Cl(OH)_5 - 2H_2O$
Überchlorsäure	$ClO_3(OH)$ gleich $Cl(OH)_7 - 3H_2O$.

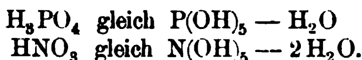
Beim Schwefel und seiner Gruppe haben wir

Schweflige Säure	$SO(OH)_2$ gleich $S(OH)_4 - H_2O$
Schwefelsäure	$SO_2(OH)_2$ gleich $S(OH)_6 - 2H_2O$.

In der Stickstoffsäure endlich ist

Salpetrige Säure	$NO(OH)$ gleich $N(OH)_3 - H_2O$
Salpetersäure	$NO_2(OH)$ gleich $N(OH)_5 - 2H_2O$.

Durch diese Auffassung wird beispielsweise die Zugehörigkeit der dreibasischen Phosphorsäure und der einbasischen Salpetersäure zu dem gleichen Typus klarer, als aus der unmittelbaren Betrachtung ihrer Formeln:



H_3PO_4 gleich $P(OH)_5 - H_2O$
HNO_3 gleich $N(OH)_5 - 2H_2O$.

Wenn auch diese Typen keineswegs die gesamte Mannigfaltigkeit erschöpfen, so gewähren sie doch eine Übersicht über die wichtigsten Verbindungen und haben darin ihren Wert.

Sechzehntes Kapitel.

Kohlenstoff.

Allgemeines. Das Element Kohlenstoff ist eines der wichtigsten in Bezug auf die Mannigfaltigkeit und die Verbreitung seiner Verbindungen und in Bezug auf die Bedeutung, welche diese in der Natur und in der Technik haben. Wiewohl auch Sauerstoff, Wasserstoff und Stickstoff nie fehlende Bestandteile der lebenden oder organisierten Wesen sind, so nennt man den Kohlenstoff doch häufig das eigentliche organische Element, weil auf den Verbindungsverhältnissen, die sich bei diesem Elemente zeigen, die Mannigfaltigkeit der Stoffe des organischen Reiches zum wesentlichsten Teile beruht.

Aber nicht nur als Bestandteil der Stoffe, aus denen sich der Körper der Lebewesen aufbaut, sondern viel mehr noch als Träger der Energievorräte, welche zur Bethätigung des Lebens aufgewendet werden, hat der Kohlenstoff eine hervorragende Bedeutung. Diese findet sich in

gleicher Weise in der Technik wieder, denn bei weitem der grösste Teil der chemischen Energie, welche für die mannigfaltigsten Zwecke in Bewegung gesetzt wird, rührt aus den chemischen Umwandlungen des Kohlenstoffs her.

Auf diese Seite der Chemie des Kohlenstoffs kann indessen erst eingegangen werden, nachdem die Verbindungen beschrieben worden sind, die der Kohlenstoff mit anderen Elementen bildet. Diesen hat wieder die Beschreibung des Kohlenstoffs selbst voranzugehen.

Der elementare Kohlenstoff stellt sich in drei verschiedenen Formen dar, welche ähnliche Beziehungen zu einander zeigen, wie wir sie am Schwefel oder Phosphor kennen gelernt haben. Es giebt zwei krystallinische Formen des Kohlenstoffs, und ausserdem noch amorphen. Gewöhnlich fasst man die verschiedenen Vorkommen des amorphen Kohlenstoffs in eine Art zusammen, doch vermutlich mit Unrecht. Es sprechen vielmehr wichtige Gründe dafür, dass es mehrere Arten amorphen Kohlenstoffs giebt, die verschiedene Eigenschaften besitzen, von denen aber keine in reinem Zustande bekannt ist.

Was man unter Kohle versteht, ist amorpher Kohlenstoff in mehr oder weniger reinem Zustande. Durch Erhitzen organischer, d. h. aus Organismen, insbesondere Pflanzen stammender und Kohlenstoff enthaltender Stoffe erhält man gewöhnlich einen Rückstand von Kohlenstoff, während die anderen vorhandenen Elemente, insbesondere Sauerstoff und Wasserstoff in Gestalt von Wasser und von kohlenstoffärmeren Verbindungen dieser Elemente entweichen. Der Rückstand enthält indessen ausserdem die etwa vorhandenen nicht flüchtigen Bestandteile, und daneben Reste von Wasserstoff und Sauerstoff, die um so beträchtlicher sind, je niedriger die Temperatur bei der Verkohlung geblieben war.

An der entstandenen Kohle kann man in gewissen Fällen, z. B. wenn sie aus Holz gewonnen ist, die Struktur des Materials noch deutlich erkennen; Holzkohle zeigt jede Zelle des Holzes in guter Erhaltung. Dies rührt daher, dass Kohlenstoff bei den Temperaturen, die unter diesen Umständen erreicht werden, ein unschmelzbarer Stoff ist. Hat das Ausgangsmaterial gleichfalls diese Eigenschaft, wie die Substanz der Zellwände des Holzes, so erhält sich bei der Verkohlung die Form sehr gut. In anderen Fällen, wo das Ausgangsmaterial vor oder während der Verkohlung flüssig wird, z. B. beim Zucker, erscheint die Kohle als eine geschmolzen gewesene Masse; dies rührt aber nur daher, dass der Zucker, und nicht daher, dass der Kohlenstoff schmelzbar ist.

Zuckerkohle ist viel reinerer Kohlenstoff, als Holzkohle, weil sich bei ersterer leicht die Anwesenheit nichtflüchtiger Verunreinigungen vermeiden lässt, die bei der Holzkohle vorhanden sind und beim vollständigen Verbrennen in Gestalt eines grauen Pulvers, der Asche, hinterbleiben.

Eine noch reinere Form des Kohlenstoffs ist der Russ. Man erhält ihn, wenn man flüchtige Verbindungen des Kohlenstoffs und Wasser-

stoffs (deren es eine sehr grosse Anzahl giebt) bei sparsamem Luftzutritt verbrennt. Dann verbindet sich zunächst der Wasserstoff mit dem vorhandenen Sauerstoff, und der Kohlenstoff scheidet sich ab und kann in Gestalt eines äusserst feinen und leichten Pulvers gesammelt werden. Kleine Mengen von Wasserstoffverbindungen, die er noch zu enthalten pflegt, lassen sich durch Glühen unter Luftabschluss entfernen, da sie flüchtig sind.

Die Eigenschaften dieser Form des Kohlenstoffs sind die bekannte schwarze Farbe, eine geringe Dichte, leichte Verbrennlichkeit, geringe Leitfähigkeit für Wärme und Elektrizität, geringe Härte.

Alle diese Eigenschaften lassen sich indessen nicht in bestimmten Zahlen angeben, sondern erweisen sich einigermassen wechselnd, und zwar in folgendem Sinne. Je höher die Temperatur war, der man den amorphen Kohlenstoff ausgesetzt hatte, und je länger diese Temperatur auf den Kohlenstoff eingewirkt hatte, um so grösser ist seine Dichte, Härte, seine Leitfähigkeit für Wärme und insbesondere für Elektrizität, um so geringer ist seine Verbrennlichkeit. Gleichzeitig geht die tiefschwarze Farbe in eine graue, etwas metallisch glänzende über.

Ob diese Änderungen daher rühren, dass die kleinen Massen, aus denen die Kohle besteht, bei der hohen Temperatur sich zu grösseren vereinigen, oder daher, dass es verschiedene Formen des amorphen Kohlenstoffs giebt, die in der Kohle miteinander vermengt vorkommen, und von denen die härteren, dichteren und besser leitenden Formen zunehmend bei höherer Temperatur entstehen, ist noch nicht ausgemacht. Der Schmelzpunkt der Kohle liegt allerdings erst in der Nähe von 3000 bis 3500°, der Temperatur des elektrischen Lichtbogens; es ist aber ganz wohl möglich, dass die allgemeine Eigenschaft der amorphen Körper, keinen bestimmten Schmelzpunkt zu haben, auch in diesem Falle vorhanden ist, und daher schon bei viel tieferen Temperaturen eine beginnende Erweichung eintritt, die zur Bildung grösserer Körner unter Zusammenbacken der kleineren führt. Hierdurch können die genannten Änderungen teilweise erklärt werden; doch scheint es namentlich der grossen Zunahme der Härte und Leitfähigkeit gegenüber angemessener, die Existenz mehrerer Formen amorphen Kohlenstoffs anzunehmen, die sich voneinander in dem angegebenen Sinne unterscheiden, und die in wechselnden Verhältnissen die gewöhnliche Kohle zusammensetzen.

Kohlenstoff behauptet den festen Zustand mit besonderem Nachdruck. Erst bei der Temperatur des elektrischen Flammenbogens, etwa 3500°, tritt Erweichung und Verdampfung ein. Ferner giebt es kaum ein Lösungsmittel des Kohlenstoffs, das diesen einigermassen reichlich löst Das einzige besser bekannte ist flüssiges Eisen, in welchem sich Kohlenstoff zu einigen Prozenten bei höherer Temperatur auflöst, um beim Erstarren des Metalls sich gleichfalls auszuscheiden. Doch erscheint der Kohlenstoff unter diesen Umständen nicht in amorpher Gestalt, sondern in der krystallinischen des Graphits, die später besprochen werden soll.

An der Luft erhitzt, verbindet sich die Kohle mit Sauerstoff und geht in Kohlendioxyd über.

Die in der Natur vorkommenden fossilen Kohlen wie Anthracit, Steinkohle, Braunkohle bestehen zwar zum grössten Teile aus Kohlenstoff; sie enthalten aber alle ausserdem Wasserstoff und Sauerstoff neben kleinen Mengen Stickstoff, Schwefel und sehr wechselnden Mengen Asche, d. h. mineralischen Beimengungen aller Art. Sie sind auf einem ähnlichen Wege entstanden, wie die Holzkohle, indem Reste früherer Pflanzen allmählich die anderen Elemente unter Zurückbleiben des Kohlenstoffs verloren haben. Doch ist dieser Vorgang bei niedriger Temperatur vor sich gegangen und hat sehr lange Zeiträume erfordert. Am weitesten ist der langsame Verkohlungsvorgang bei Anthracit vorgeschritten, welcher nur ganz geringe Mengen Wasserstoff enthält; weniger weit bei der Steinkohle und am wenigsten bei der Braunkohle. Die letzteren Stoffe darf man nicht mehr als Kohlenstoff im eigentlichen Sinne betrachten; sie bestehen vielmehr aus verwickelt zusammengesetzten Abkömmlingen der Stoffe, aus denen der ursprüngliche Pflanzenkörper aufgebaut war, die allerdings sehr reich an Kohlenstoff sind, bez. aus Gemischen solcher Stoffe mit amorphem Kohlenstoff.

Durch Erhitzen von Steinkohle bei Luftabschluss entfernt man aus ihr den Wasserstoff in Gestalt von kohlenstoffhaltigen Verbindungen. Man nimmt diesen Prozess in grösstem Umfange vor, und zwar zu zwei verschiedenen Zwecken. Einmal unterwirft man der Erhitzung oder „trockenen Destillation“ wasserstoffreiche Kohle, und sammelt die entstehenden, kohlenstoffhaltigen Gase auf, um sie nach dem Reinigen zur Beleuchtung oder Heizung zu verwenden. Diese Leuchtgasfabrikation spielt eine sehr wichtige Rolle, da das vergaste Brennmaterial für viele Zwecke bedeutende Vorzüge vor dem festen oder flüssigen hat. An späterer Stelle wird hierauf näher eingegangen werden.

Ferner werden wasserstoffarme Steinkohlen gleichfalls der trockenen Destillation unterworfen, um in den Rückständen ein nahezu wasserstofffreies Brennmaterial zu haben, das für viele, namentlich metallurgische Zwecke dem wasserstoffhaltigen vorzuziehen ist. Diese Kohlerückstände heissen Koke und werden im allergrössten Massstabe hergestellt. Besonders wesentlich hierbei ist, dass auch der grössere Teil des vorhandenen Schwefels bei der Verkokung entfernt wird, so dass auch in dieser Beziehung eine Reinigung eintritt.

Adsorption durch Kohle. Die poröse und zellige Gestalt, in welcher sich die amorphe Kohle häufig bildet, wenn sie aus entsprechend geformten organischen Gebilden entsteht, bewirkt die Entwickelung einer Eigenschaft, die zwar allen festen Stoffen zukommt, in diesem Falle aber besonders deutlich zu Tage tritt. Es ist dies die Fähigkeit der porösen Kohle, gelöste und gasförmige Stoffe aus Gemengen aufzunehmen, und diese dadurch von gewissen Bestandteilen zu befreien.

Wenn man z. B. Wein, Lackmuslösung oder ähnliche gefärbte Lösungen mit feinporiger Kohle (am geeignetsten ist die durch Verkohlung von Knochen erhaltene Knochenkohle) schüttelt, und die Flüssigkeit dann filtriert, so läuft sie entweder ganz farblos, oder doch wesentlich heller gefärbt durch das Filter. Ebenso erhält man aus trübem, unreinem oder übelriechendem Wasser durch Filtrieren über Kohle klares Wasser, das seinen Geruch verloren oder sehr vermindert hat. Man wendet daher Kohle zu derartigen Reinigungszwecken vielfach an, sowohl in der Technik, wie im Laboratorium.

Die Vorgänge, um die es sich hier handelt, heissen Adsorption, und beruhen darauf, dass an der Berührungsfläche zwischen einem festen Körper und einer Lösung sich immer eine andere Konzentration des gelösten Stoffes herstellt, als inmitten der Lösung. In vielen Fällen ist die Konzentration des gelösten Stoffes an solchen Grenzflächen grösser, als in der übrigen Lösung; doch kann auch das Umgekehrte der Fall sein.

Die Ursache, welche diese Wirkung hervorbringt, ist von gleicher Art mit der, welche die Benetzung bewirkt. Die Grenzflächen zwischen verschiedenen Körpern sind allgemein der Sitz einer besonderen Energieart, welche man die Oberflächenenergie nennt. Die Erscheinungen der Oberflächenspannung oder die Kapillarerscheinungen stellen nur einen kleinen Teil der verschiedenen Bethätigungen der Oberflächenenergie dar; diese ist vielmehr überall wirksam, wo verschiedene Körper aneinander grenzen, oder wo Trennungsflächen vorhanden sind.

Haben nun bestimmte Stoffe die Eigenschaft, dass sie sich an einer vorhandenen Grenzfläche ganz besonders konzentrieren, so werden sie einer Lösung, in der sie vorhanden sind, entzogen, wenn in dieser Lösung derartige Grenzflächen entstehen. Dies ist der Fall bei Kohle und den genannten Farbstoffen. Es stellt sich zwischen dem in der Lösung befindlichen und dem auf der Kohle adsorbierten Teil ein bestimmtes Gleichgewicht her, wobei der grösste Teil an die Kohle geht.

Diese Wirkung ist zunächst von der Natur des gelösten Stoffes abhängig, einigermassen aber auch von der Natur des festen Körpers. Stoffe von verwickelter Zusammensetzung haben meist in viel höherem Grade die Eigenschaft, sich auf den Grenzflächen zu konzentrieren, während einfachere Stoffe vorwiegend in der Lösung bleiben. Da nun die meisten Farbstoffe, die als unwillkommene Begleiter bei der Darstellung organischer Präparate auftreten, eine sehr zusammengesetzte Beschaffenheit haben, so können sie aus den Lösungen häufig durch dies Mittel entfernt werden. In sehr ausgiebiger Weise wurde das Verfahren z. B. in den Zuckerfabriken angewendet, um die dunkelbraun gefärbten Rübensäfte so weit zu entfärben, dass weisser Zucker aus ihnen gewonnen werden kann.

Ähnliches gilt für die übelriechenden Zersetzungsstoffe organischer Körper, tierischer Auswurfstoffe u. s. w., die wegen ihrer zusammengesetzten Beschaffenheit gleichfalls meist reichlich von Kohle adsorbiert werden.

Endlich gelten die gleichen Darlegungen auch für Gasgemenge. Auch Gase verdichten sich an den Oberflächen fester Körper in mehr oder weniger erheblichem Masse, und wieder thun es die zusammengesetzteren und dichteren Gase meist viel mehr, als die einfachen und leichten. Erstere können daher gleichfalls aus ihren Gemengen mit den anderen mehr oder weniger vollständig entfernt werden.

Da die Wirkung in der Grenzfläche zwischen dem festen Körper und der Flüssigkeit, bez. dem Gase stattfindet, so erfolgt sie proportional der Oberfläche. Die Menge, welche 1 qcm Oberfläche auf solche Weise festhalten kann, ist sehr klein; sie ist in einem bestimmten Falle (Ammoniak auf Glas) zu $^1/_{25\,000\,000}$ g für 1 qcm gefunden worden. Wenn auch bei anderen Stoffen die Zahl zehn- bis hundertmal so gross werden kann, so handelt es sich doch immer um ausserordentlich kleine Mengen. Um in messbare Werte zu gelangen, muss man also sehr grosse Flächen anwenden; um ein Gramm Ammoniak aufzunehmen, ist eine quadratische Fläche von 50 m Seite erforderlich. Solche grosse Flächen finden sich nur bei sehr feinen Pulvern oder bei sehr feinzelligen Gebilden.

Knochenkohle hat diese Eigenschaft, weil die Knochen neben der organischen Substanz leimartiger Natur, die sie enthalten, grosse Mengen von Calciumphosphat führen. Beim Verkohlen wird durch diese Einlagerung die zellige Struktur sehr vollständig erhalten, und entfernt man aus dem Produkt das Calciumphosphat durch Lösen in Salzsäure, so erhält man eine ziemlich reine Kohle, die auf eine gegebene Stoffmenge eine ausserordentlich grosse Oberfläche enthält, und daher die Adsorptionserscheinungen besonders deutlich zeigt.

* Mischt man organische Stoffe, z. B. Zucker, die für sich beim Verkohlen keine Kohle mit entwickelter Oberfläche geben, mit Calciumphosphat oder ähnlichen unschmelzbaren und leicht entfernbaren Salzen, so erhält man beim Verkohlen solcher Gemische nach Entfernung des Zusatzes eine stark adsorbierende Kohle. Hier ist die grosse Oberflächenentwickelung künstlich hervorgerufen, und damit ist auch die entsprechende Wirkung erreicht.

Eine andere Wirkung, die mit der eben geschilderten zusammenhängt, sind die katalytischen Beeinflussungen, insbesondere bei Gasreaktionen, die von Stoffen mit entwickelter Oberfläche ausgehen. So wird die Oxydation vieler Stoffe durch freien Sauerstoff sehr beschleunigt, wenn Kohle zugegen ist; ebenso kann man Gase, die aufeinander unter gegebenen Verhältnissen nur langsam einwirken, durch die Mitwirkung der Kohle zu schnellerer Reaktion bringen. Indessen werden die Wirkungen der Kohle hier weit von den analogen des schwammförmigen Platins übertroffen.

Graphit. Eine krystallinische Form des Kohlenstoffs ist der Graphit. Er kommt in Gestalt schwarzgrauer, schwach metallisch glänzender Massen in der Natur an verschiedenen Fundorten, namentlich in Böhmen, Cornwall und Sibirien vor und erweist sich als hexagonal krystallisiert. Von

der amorphen Kohle unterscheidet er sich durch seine grössere Dichte, sein gutes Leitvermögen für Elektrizität und seine ausserordentliche Schwerverbrennlichkeit. Es gelingt erst durch Erhitzen im Sauerstoffstrome auf helle Rotglut, ihn zu verbrennen. Von den dichteren und besser leitenden Formen der amorphen Kohle unterscheidet sich der Graphit durch seine sehr geringe Härte. Dieser Umstand macht es nicht wahrscheinlich, dass die stark erhitzte und dadurch leitend gewordene amorphe Kohle diese Eigenschaft einer gewissen Menge entstandenen Graphits verdankt, denn solche Kohle ist gleichzeitig sehr hart geworden und färbt nicht ab, wie es der Graphit thut.

Auch auf künstlichem Wege lässt sich Graphit herstellen, wenn man die Kohle aus dem Schmelzfluss krystallisieren lässt. Es ist bereits ererwähnt worden, dass dies beim Eisen am besten bekannt ist; indessen giebt es noch andere Metalle, welche in der Hitze geringe Mengen Kohle lösen, die bei niedrigerer Temperatur krystallinisch als Graphit ausgeschieden werden.

Auch der Graphit muss in verschiedene Gruppen getrennt werden, die ein etwas verschiedenes Verhalten zeigen. Doch ist noch nicht genau festgestellt, ob diese Verschiedenheiten nicht etwa nur von mechanischen Unterschieden herrühren, indem die eine Form aus zahllosen, dicht aneinander gelagerten Blättchen besteht, während die andere zusammenhängendere Massen bildet. Auf die Erörterung dieser Unterschiede soll daher hier verzichtet werden.

Mit der amorphen Kohle teilt der Graphit die Widerstandsfähigkeit gegen Schmelzung und Verdampfung bei höherer Temperatur. Er dient daher zur Anfertigung von Schmelztiegeln, welche eine besondere Hitze aushalten sollen, und wird zu diesem Zwecke mit etwas Thon als Bindemittel versetzt und geformt. Die sehr geringe Verbrennlichkeit des Graphits bedingt, dass solche Tiegel ohne besondere Vorsicht auch an der Luft erhitzt werden können.

Die Fähigkeit des Graphits, sich in glatte und dünne Schüppchen zu spalten, bedingt einige weitere Anwendungen. Man stellt aus Graphit die Bleistifte her, indem man die Masse fein reibt und durch Zusatz von Thon oder anderen Bindemitteln zu den bekannten dünnen Stäbchen formt, die durch schwaches Brennen Halt bekommen. Je nach der Menge des Zusatzes hat der Bleistift verschiedene Härte.

Ferner dient Graphit als Schmiermittel, was gleichfalls auf seinem Zerfallen in glatte Schüppchen beruht. Diese füllen etwaige Unebenheiten der reibenden Flächen aus und bilden schnell einen glatten Überzug, der ein sehr leichtes Gleiten bewirkt. Vor den Fetten hat der Graphit, wo er anwendbar ist, den Vorzug der Unempfindlichkeit gegen Temperaturunterschiede.

Diamant. Eine zweite krystallisierte Form des Kohlenstoffs ist der Diamant. Entgegen den beiden anderen Formen ist Diamant durchsichtig und farblos, doch mit starker Brechung und Zerstreuung des

Lichtes ausgestattet, so dass er, in regelmässige Formen geschliffen, einen erheblichen Glanz und ein Farbenspiel zeigt, welche seine Anwendung als Schmuckstein bedingen. Dass er aus reinem Kohlenstoff besteht, ergiebt sich daraus, dass er bei der Verbrennung in Kohlendioxyd übergeht, und zwar in genau dem gleichen Verhältnisse, wie anderer reiner Kohlenstoff.

Diamant krystallisiert im regulären System, meist in Oktaëdern, die oft etwas abgerundete Kanten zeigen. Seine für die Anwendung wichtigste Eigenschaft ist seine grosse Härte, in dieser Beziehung übertrifft er alle anderen natürlich vorkommenden Stoffe und die meisten künstlich herstellbaren. Man verwendet ihn zum Schneiden von Glas, zu Bohrern, die in hartem Gestein arbeiten, zu Sticheln für das Abdrehen härtesten Stahls und von Schmirgelscheiben u. s. w. Eine schnell umlaufende Scheibe aus Weissblech oder Kupfer, in die Diamantsplitter eingedrückt sind, scheidet Glas und andere harte Stoffe mit Leichtigkeit.

*Je nachdem man mit einem Diamanten auf Glas schreiben oder dieses schneiden will, muss man verschieden geformte Stücke anwenden. Zum Schreiben dient fast jede beliebige Spitze, welche bei richtiger Stellung aus der Glasoberfläche Späne aushobeln kann. Je nach der Schärfe und Belastung kann man die feinsten Linien erhalten. Zum Schneiden von Glas muss der Diamant eine meisselförmige Schneide haben, welche das Glas spaltet; ein dazu geeigneter Diamant schneidet daher nur in einer bestimmten Lage gut und muss entsprechend gefasst werden.

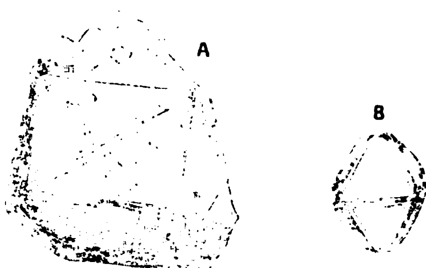


Fig. 97.

In der Natur kommen Diamanten ziemlich spärlich vor, so dass sie hoch im Preise stehen. Ihre künstliche Darstellung ist in neuerer Zeit gelungen, hat aber zunächst nur zu mikroskopisch kleinen Krystallen geführt. Man erhält Diamanten, wenn man kohlehaltiges Eisen schmilzt und in kleinen Mengen in Wasser fallen lässt, so dass es sich plötzlich abkühlt. Löst man dann das Eisen auf, so hinterbleibt eine sehr kleine Menge krystallisierten Staubes, dessen Dichte, Härte, Unangreifbarkeit durch chemische Mittel und Verbrennlichkeit beim Erhitzen ihn als aus Diamant bestehend erkennen lässt. Fig. 97 zeigt das mikroskopische Bild solcher künstlicher Diamanten.

Wenn auch der reine Diamant farblos ist, so kommen doch in der Natur Diamanten von allen möglichen Farben, insbesondere gelb, braun bis schwarz vor. Die letzteren, die als Schmucksteine keinen Wert haben, dienen für technische Zwecke. Die Farben rühren von Verunreinigungen, insbesondere durch organische Stoffe her.

Über das gegenseitige Beständigkeitsverhältnis dieser verschiedenen Formen des Kohlenstoffs haben wir noch keine genaue Kenntnis, denn die Umwandlungen finden hier mit so ausserordentlicher Langsamkeit statt, dass sie kaum irgendwie experimentell verfolgt werden können. Folgendes steht einigermassen fest.

Der amorphe Kohlenstoff muss als der unbeständigste angesehen werden; er enthält die grösste Energiemenge. Als beständigste Form bei höherer Temperatur ist der Graphit mit grosser Wahrscheinlichkeit anzusehen. Der Grund hierfür ist namentlich, dass Diamant bei sehr hoher Temperatur in Graphit übergeht. Hiernach würde der Diamant bezüglich der Beständigkeit in der Mitte liegen.

Indessen ist bekanntlich die gegenseitige Beständigkeit verschiedener Formen desselben Stoffes von der Temperatur sehr abhängig, und es ist nicht statthaft, aus den Verhältnissen bei 3000° unmittelbar auf die bei gewöhnlicher Temperatur zu schliessen.

Verbindungen mit Sauerstoff. Kohlenstoff bildet zwei Oxyde, indem ein Verbindungsgewicht Kohlenstoff mit einem oder mit zwei Verbindungsgewichten Sauerstoff zusammentreten kann. Die zweite dieser Verbindungen ist bei weitem die wichtigere.

Kohlendioxyd, CO_2, ist ein Gas mit dem Normalgewicht 44, das farblos ist, einen schwachen aber deutlichen Geschmack und Geruch hat und sich in Wasser ziemlich leicht auflöst; bei Zimmertemperatur nimmt Wasser ungefähr ein gleiches Volum des Gases auf. Bei Änderungen des Druckes und der Temperatur weicht Kohlendioxyd bereits merklich von den einfachen Gasgesetzen ab; durch Steigerung des Druckes lässt es sich leicht verflüssigen. Die nachstehende Tabelle giebt die Dampfdrucke des Kohlendioxyds wieder; diese sind gleich den Drucken, die eben überschritten werden müssen, damit das Gas in Flüssigkeit übergeht.

— 80°	1·00 Atm.	— 10°	26·76 Atm.
— 70°	2·08 „	+ 0°	35·40 „
— 60°	3·90 „	+ 10°	46·05 „
— 50°	6·80 „	+ 20°	58·84 „
— 40°	10·25 „	+ 30°	73·84 „
— 30°	15·15 „	+ 31°	75·56 „
— 20°	19·93 „		

Wie aus dieser Tabelle hervorgeht, ist der Verflüssigungsdruck bei 0° gleich 35 Atm., bei — 80° genügt eine Atmosphäre Druck, um das Gas zu verflüssigen. Bei 31° liegt die kritische Temperatur; hier ist die Grenze, bis zu welcher durch Druck der Übergang des Gases in eine Flüssigkeit bewirkt werden kann.

Die kritischen Erscheinungen. Da das Kohlendioxyd dasjenige Gas ist, bei welchem die kritischen Erscheinungen zum ersten Male in ihrem Zusammenhange aufgedeckt worden sind, so wird es

angemessen sein, sie an dieser Stelle eingehender zu erörtern. Dies geschieht am besten an der Hand einer Zeichnung, welche den Zusammenhang zwischen Druck und Volum darstellt.

In Fig. 98 sollen die Volume nach rechts, die Drucke nach oben gemessen werden. Dann wird es für jede Temperatur eine Linie geben, welche die zusammengehörigen Werte von Druck und Temperatur darstellt. Wird also irgend eine bestimmte Temperatur angenommen, so gehört zu jedem Druck ein bestimmtes Volum und umgekehrt; alle zusammengehörigen Werte derselben werden durch eine zusammenhängende Linie dargestellt, die man eine Isotherme nennt, da sie eine Linie konstanter Temperatur ist.

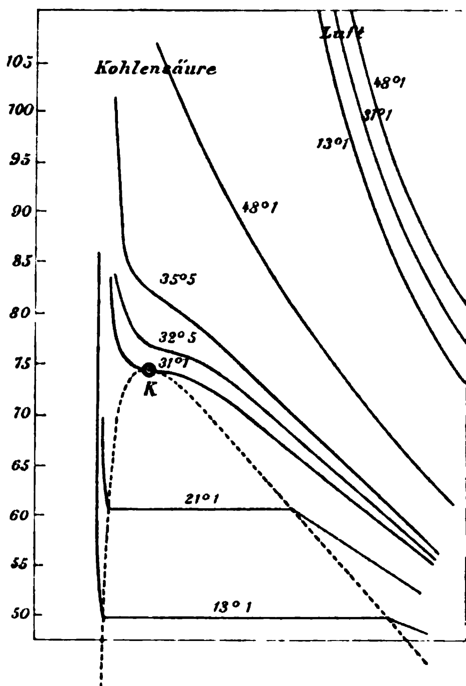


Fig. 98.

Für Flüssigkeiten haben die Isothermen folgende Gestalt. Ändert man den Druck, der auf einer Flüssigkeit lastet, so ändert sich das Volum im entgegengesetzten Sinne, aber nur zu einem sehr kleinen Betrage, da die Zusammendrückbarkeit der Flüssigkeiten sehr klein ist. Tragen wir daher in die erwähnte Zeichnung die Drucke nach oben, die Volume nach rechts ab, so erhalten wir eine fast senkrechte Linie, da sehr verschiedenen Drucken fast gleiche Volume entsprechen, die daher fast ganz untereinander liegen. Wegen der geringen Vergrösserung des Volums bei abnehmendem Druck weicht diese Isotherme der Flüssigkeit um ein geringes nach rechts ab, wenn wir sie von oben nach unten, also nach den kleineren Drucken hin verfolgen. In Fig. 98 zeigt die mit 13·1° bezeichnete Linie links eine solche Flüssigkeitsisotherme.

Bei einem bestimmten kleinsten Drucke beginnt sich aus der Flüssigkeit Dampf zu entwickeln. Versuchen wir jetzt, durch Vergrösserung des Volums den Druck weiter zu vermindern, so gelingt dies nicht, sondern es entwickelt sich mehr Dampf und der Druck bleibt unverändert, konstante Temperatur vorausgesetzt. Eine Linie, welche konstanten Druck bei wechselndem Volum darstellt, ist in unserer Zeichnung eine horizon-

tale Gerade. Für die aus Flüssigkeit und Dampf bestehenden Zustände ist die Isotherme also eine solche Horizontale, z. B. der mittlere Teil der Linie 13·1° in Fig. 98. Bei fortgesetzter Volumvergrösserung verdampft schliesslich alle Flüssigkeit, und es ist nur noch Dampf vorhanden. Sowie dies eingetreten ist, nimmt der Druck bei weiterer Vergrösserung des Volums wieder ab, doch in viel geringerem Masse, als im flüssigen Zustande. Der entstandene Dampf folgt annähernd dem Boyleschen Gesetze $pv = const.$ und die Isotherme wird durch ein Stück einer Linie wie Fig. 18, S. 80 oder eine Hyperbel dargestellt. Es ist dies das rechte Ende der Linie 13·1° in Fig. 98.

Stellt man dieselben Betrachtungen für eine Isotherme an, die bei höherer Temperatur liegt, so kann man zunächst das Gesagte wörtlich wiederholen. Der vorhandene Unterschied besteht darin, dass wegen der höheren Temperatur die Volume der Flüssigkeit etwas grösser sind, als vorher bei denselben Drucken; die Flüssigkeitsisotherme liegt also rechts von der früheren. Ferner tritt der Dampf wegen der höheren Temperatur auch bei grösserem Drucke auf; der horizontale Teil der Isotherme setzt also höher an, als vorher. Endlich ist auch die Flüssigkeit bereits bei kleinerem Volum vollständig verdampft. Denn wenn auch wegen der höheren Temperatur der Dampf bei gegebenem Drucke eine kleinere Dichte haben würde, so beträgt doch die Zunahme des Dampfdruckes, durch welche das Volum verkleinert wird, sehr viel mehr, und das Gesamtergebnis ist eine bedeutende Verkleinerung des Dampfvolums. Die Gestalt einer solchen Isotherme für eine höhere Temperatur ist also die in Fig. 98 dargestellte und mit 21·1° bezeichnete, welche die angegebenen Unterschiede gegen die niedrigere Isotherme für 13·1° erkennen lässt.

Je höher nun die Temperatur genommen wird, um so näher rücken sich die beiden Endpunkte der horizontalen Geraden, d. h. um so weniger sind die Volume oder Dichten der Flüssigkeit und des Dampfes voneinander verschieden. Auf der Isotherme für 31·1° fallen beide schliesslich in einen Punkt K zusammen.

Die Bedeutung hiervon ist, dass in diesem Punkte K die Dichten von Flüssigkeit und Dampf einander gleich geworden sind. Da ihre Zusammensetzung und chemische Beschaffenheit es ohnedies ist, so werden hier beide Zustände überhaupt identisch. An diesem Punkte, dem kritischen Punkte, verschwindet also der Unterschied zwischen Flüssigkeit und Dampf.

Bei noch höheren Temperaturen haben die Isothermen, von denen die Zeichnung noch einige enthält, keinen horizontalen Mittelteil mehr, sondern verlaufen stetig. *Hier sind demnach keine Erscheinungen der Verflüssigung oder Verdampfung mehr möglich, und alle Zustandsänderungen verlaufen stetig.* Zunächst macht sich die Nähe des kritischen Punktes in den Wendungen der Isotherme noch geltend, wie das bei 32·5° und 35·5° sehr deutlich ist; bei 48·1° sind

aber auch diese verschwunden, und die Isotherme ist von der eines Gases nicht mehr wesentlich verschieden. Die entsprechenden Isothermen für Luft finden sich rechts oben in der Zeichnung angegeben; sie zeigen, dass das Kohlendioxyd bei den entsprechenden hohen Drucken von dem Gasgesetz noch in solchem Sinne abweicht, dass die Volume bedeutend kleiner sind als bei einem vollkommenen Gase.

Das durch die krumme punktierte Linie eingeschlossene Feld, in welchem die Horizontalen verlaufen, welche die Zustände Flüssigkeit plus Dampf darstellen, kann als das Feld der heterogenen Zustände bezeichnet werden, da in diesem zwei Phasen vorhanden sind. Sonst ist überall nur eine Phase vorhanden, am linken Rande Flüssigkeit, am rechten Dampf. Die Zeichnung weist nach, dass diese beiden letzteren Gebiete miteinander oberhalb des kritischen Punktes stetig zusammenhängen. Es muss mit anderen Worten möglich sein, eine Flüssigkeit in einen Dampf oder einen Dampf in eine Flüssigkeit zu verwandeln, ohne dass man jemals das Eine aus dem Anderen sich abscheiden sieht, oder ohne dass jemals Flüssigkeit sichtbar in Dampf übergeht, oder umgekehrt.

Um dies auszuführen, presst man zunächst Kohlendioxyd bei niedriger Temperatur zusammen, so dass es ganz in eine Flüssigkeit verwandelt wird. Man beginnt so mit einem Punkte, der links vom Felde der heterogenen Zustände liegt. Hält man nun den Druck immer hoch genug, dass man in diesem Gebiete bleibt, und steigert man die Temperatur über 31·1°, so bleibt man immer links vom Felde, gelangt aber über den Punkt K hinauf. Wird nun der Druck vermindert, während die Temperatur über der kritischen bleibt, so kommt man längs einer der Isothermen nach rechts. Auf dieser kann man den Druck beliebig vermindern, und man kann auch mit der Temperatur wieder herab gehen; solange man vermeidet, in das heterogene Feld zu kommen, ist der Zustand des Kohlendioxyds unzweifelhaft der gasförmige, wovon man sich insbesondere überzeugen kann, wenn man den Druck auf den einer Atmosphäre bringt und das Gefäss öffnet.

Ähnlich, wie man durch einen Weg oberhalb des Punktes K eine Flüssigkeit stetig, ohne dass jemals Dampf neben ihr aufgetreten war, in Dampf oder Gas verwandeln kann, so kann man stetig ein Gas in eine Flüssigkeit verwandeln, ohne dass jemals die Abscheidung von Flüssigkeit sichtbar wird. Dazu braucht man nur die Temperatur über die kritische zu erhöhen, und kann dann das Gas zusammenpressen, ohne dass es sich verflüssigt. Oberhalb des Druckes, der zum Punkte K gehört, oder des kritischen Druckes kann man dann die Temperatur unter 31·1° erniedrigen. Vermindert man jetzt den Druck, so findet man, dass der Stoff in flüssiger Gestalt vorliegt.

Der kritische Punkt K ist durch drei Grössen gekennzeichnet, die kritische Temperatur, oder die Temperatur der Isotherme, bei welcher Flüssigkeit und Dampf identisch werden, den dazu gehörigen kritischen

Druck und das kritische Volum oder die kritische Dichte. Die beiden letzten Werte sind die, welche Druck und Volum, bez. Dichte im Punkte K haben. Man erhält sie aus der Zeichnung, indem man die zugehörigen Entfernungen von der Achse der Drucke und der Volume abliest. So ergiebt sich der kritische Druck des Kohlendioxyds zu etwa 75 Atm. Das kritische Volum ist auf irgend eine bestimmte Stoffmenge zu beziehen; für ein Mol oder 44 g Kohlendioxyd beträgt es 112 ccm.

Jedem reinen Stoffe kommen drei solche kritische Konstanten zu. Während die kritischen Temperaturen in allen Gebieten zu finden sind, von den niedrigsten Temperaturen bis zu den höchsten, bewegen sich die kritischen Drucke innerhalb ziemlich enger Grenzen, zwischen 20 und 100 Atmosphären, und gehen nur ganz ausnahmsweise darüber hinaus. Die kritischen Volume von einem Mol sind gleichfalls nicht sehr verschieden, sie wachsen wie die anderen kritischen Konstanten mit dem Normalgewicht der betreffenden Stoffe und schwanken zwischen 10 und einigen 100 ccm.

Flüssiges Kohlendioxyd. Wegen der mässigen Drucke, unter denen man Kohlendioxyd auch bei gewöhnlicher Temperatur flüssig erhalten kann, bringt man diesen Stoff jetzt in grossen Mengen in solchem Zustande in den Handel. Das Gas wird zu diesem Zwecke unter Abkühlung in eiserne Cylinder, Fig. 37, S. 106, gepumpt, wobei es in den flüssigen Zustand übergeht. Das Ausgangsmaterial, Kohlendioxydgas, findet sich an verschiedenen Orten in reichlichen Mengen vor. Namentlich in Gegenden, wo (früher oder jetzt) vulkanische Thätigkeit sich erkennbar macht, treten häufig massenhafte Ströme reinen Kohlendioxyds auf, die aus Spalten des Erdreichs sich entwickeln und sich unmittelbar zur Verdichtung eignen. In Deutschland sind namentlich in der Eifelgegend solche Kohlensäurequellen vorhanden.

Lässt man das flüssige Kohlendioxyd an der Luft ausströmen, so verdampft ein Teil sofort. Dem Rest wird dadurch soviel Wärme entzogen, dass seine Temperatur unter den Erstarrungspunkt des Kohlendioxyds sinkt, und er in Gestalt eines weissen Schnees sich verdichtet. Dadurch, dass man die Flüssigkeit in einen Beutel aus dichtem Stoffe ausströmen lässt, kann man den „Kohlensäureschnee“ abfiltrieren, der im Beutel bleibt, während der gasförmige Teil durch das Gewebe entweicht.

Dieses feste Dioxyd wird hauptsächlich zur Erzeugung niedriger Temperaturen verwendet. Man rührt es zu diesem Zwecke mit Äther an, welcher bei dieser Temperatur noch flüssig bleibt, und erhält so einen Brei, dessen Temperatur bei -80^0 liegt. In einem Raume, den man möglichst auspumpt, sinkt die Temperatur dieser Kältemischung auf -100^0 infolge der beschleunigten Verdampfung.

Lösung in Wasser. In Wasser löst sich Kohlendioxyd nach dem Gesetze von Henry (S. 280) auf. Die wässerige Lösung schmeckt säuerlich und prickelnd. Der erfrischende Geschmack des Quellwassers wird wesentlich durch den Gehalt an Kohlendioxyd hervorgebracht, welches in

den meisten natürlichen Wässern reichlich vorhanden ist. Es gelangt in diese aus dem Erdboden, wo durch die langsame Verbrennung der organischen Stoffe mittels des Luftsauerstoffs sich beständig welches entwickelt. Da die Sättigung mit diesem Gase bei niedriger Temperatur erfolgt ist, so werden derartige Wässer meist übersättigt, und das Gas bildet an den Wänden der Gefässe langsam Blasen, wenn sie an der Luft stehend sich erwärmen. Dieses „Perlen" des Wassers, welches Kohlendioxyd enthält, wird als Zeichen eines wohlschmeckenden Trinkwassers angesehen; es bietet natürlich keine Sicherheit dagegen, dass nicht andere schädliche Stoffe vorhanden sind.

Wasser, in welchem etwas reichlichere Mengen von Kohlendioxyd aufgelöst sind, kommen in der Natur vielfach vor, und werden als kohlensaure Wässer oder Säuerlinge zu Heil- und Genusszwecken benutzt. Auch werden grosse Mengen künstlich mit Kohlendioxyd unter dem Druck von zwei bis drei Atmosphären gesättigten Wassers hergestellt und unter Zusatz verschiedener Salze zu gleichen Zwecken verwendet.

Flüssigkeiten, welche Kohlendioxyd enthalten, entstehen ferner bei der Gärung zuckerhaltiger Flüssigkeiten. Bei diesem Vorgange zerfällt der Zucker in Weingeist und in Kohlendioxyd, und in gewissen derartigen Flüssigkeiten, z. B. Bier oder Schaumwein, leitet man die Gärung so, dass das Kohlendioxyd nicht entweicht, sondern in grösserer oder geringerer Menge in der Flüssigkeit aufgelöst bleibt.

Zur Herstellung von kohlensauren Flüssigkeiten wurde früher das Gas meist aus natürlich vorkommenden Verbindungen, den Karbonaten, durch Säuren entwickelt. Zur Zeit benutzt man vorwiegend das flüssige Kohlendioxyd hierzu, das fabrikmässig in grossen Mengen hergestellt wird und zu sehr billigen Preisen in den Handel kommt.

Kohlensäure. Die Lösung des Kohlendioxyds reagiert gegen Lackmus schwach sauer; der Farbstoff wird nicht zwiebelrot, sondern nur weinrot gefärbt. Dies rührt indessen wesentlich von der geringen Konzentration her, welche in den wässerigen Lösungen des Gases unter gewöhnlichem Druck erhalten wird. Vermehrt man den Gehalt durch die Anwendung höheren Druckes, so erhält man eine Lösung, die auch die gewöhnliche zwiebelrote Färbung mit Lackmus zeigt.

Es ist also in der wässerigen Lösung eine Säure vorhanden, und Kohlendioxyd ist als das Anhydrid dieser Säure aufzufassen. Die Verhältnisse entsprechen genau denen der schwefligen Säure; die Formel der Kohlensäure ist H_2CO_3 und sie zerfällt äusserst leicht in Wasser und ihr Anhydrid CO_2: Kohlendioxyd oder Kohlensäureanhydrid.

Kohlensäure ist eine zweibasische Säure von sehr gering entwickelten sauren Eigenschaften. Wie bei zweibasischen Säuren allgemein, bildet sie zwei Arten Anionen, das einwertige HCO_3' und das zweiwertige CO_3''. Da schon der Vorgang $H_2CO_3 = H^{\cdot} + HCO_3'$ nur in sehr geringem Betrage vor sich geht, ist der Zerfall der zweiten Stufe $HCO_3' = H^{\cdot} + CO_3''$ für die meisten Betrachtungen unmerklich klein. In wässeriger Lösung

entsteht daher mit Vorliebe das einwertige Ion HCO_3' und daher rühren einige charakteristische Eigenschaften der Karbonate.

Die kohlensauren Salze oder Karbonate sind meist in Wasser sehr schwer löslich; nur die der Alkalimetalle bilden eine Ausnahme und sind leicht löslich. Letztere reagieren ziemlich stark basisch, da durch die Neigung des Ions CO_3'', in HCO_3' durch Wechselwirkung mit Wasser überzugehen ($CO_3'' + H_2O = HCO_3' + OH'$), eine gewisse Menge von Hydroxylion entsteht, wodurch die basische Reaktion bewirkt wird. Auf Zusatz von Säuren entwickeln alle Karbonate Kohlendioxyd; es wird zunächst Kohlensäure gebildet; diese besteht aber in wässeriger Lösung nur zu einem kleinen Teile, und zerfällt grösstenteils in das Anhydrid und in Wasser: $H_2CO_3 = CO_2 + H_2O$. Da die Kohlensäure, wie eben erwähnt, eine sehr schwache Säure ist, so wird dieser Vorgang auch durch schwache Säuren anderer Art hervorgerufen, und die Fähigkeit, aus Karbonaten Kohlendioxyd auszutreiben, kann beinahe als ein Kennzeichen der Säuren angegeben werden.

Der „Kreislauf" des Kohlenstoffs. In der Natur kommen die Kohlensäure und die Karbonate in sehr grossen Mengen vor. Die Luft enthält immer Kohlendioxyd, dessen Menge einigermassen wechselt. An Orten, wo keine besondere Quelle dieses Gases vorhanden ist, bewegt sich der Gehalt um $^1/_2$ Tausendstel von dem Volum der Luft. Dieser Betrag vermehrt sich durch die Atmung der Organismen und durch die Verbrennungsvorgänge aller Art; dazu kommen noch die sehr bedeutenden Mengen von Kohlendioxyd, die aus vulkanischer Thätigkeit stammen.

Sämtliche Organismen bestreiten den für die Bethätigung ihres Lebens erforderlichen Aufwand durch den Verbrauch chemischer Energie, der zum allergrössten Teile Oxydationsenergie des Kohlenstoffs ist. Während die Tiere und die chromophyllfreien Pflanzen nur die Oxydation vorhandener Kohlenstoffverbindungen ausführen können, und hiervon leben, können die grünen Pflanzen noch den entgegengesetzten Vorgang ausführen, sie können Kohlendioxyd in Kohlenstoff (bez. Verbindungen desselben) und freien Sauerstoff zerlegen. Hierfür ist ein beträchtlicher Energieaufwand erforderlich, den die grünen Pflanzen der strahlenden Energie des Sonnenlichtes entnehmen. Dadurch speichern sie nicht nur die Energievorräte auf, die sie für ihr eigenes Leben brauchen, sondern sie liefern auch die von sämtlichen übrigen Organismen benutzten Energievorräte, welche von diesen in Gestalt von Nahrung aufgenommen werden. Durch die Oxydation dieser kohlenstoffhaltigen Nahrung gewinnen zunächst die pflanzenfressenden Tiere, und indirekt durch deren Vermittelung auch die Fleischfresser, ihre Lebensenergie.

Vermittelst der Oxydation bei der Atmung gelangt der Kohlenstoff wieder in Gestalt von Kohlendioxyd in die Luft zurück, und es stellt sich ein „Kreislauf des Stoffes" heraus, durch den die dauernde gegenseitige Erhaltung des Pflanzen- und Tierreiches gesichert erscheint. Indessen ist die Erhaltung des Kohlenstoffs für diesen Zweck nicht das eigentliche Problem,

das hier vorliegt; es handelt sich ja beim Kohlenstoff nur um die Vermittelung der Energie, welche das Wesentliche ist. In der That kennt man gewisse Organismen, z. B. die Schwefelbakterien, welche ihre chemische Lebensenergie nicht durch Oxydation von Kohlenstoffverbindungen, sondern durch ganz andere chemische Reaktionen gewinnen. Es giebt also Organismen, die keinen Kohlenstoff zur Nahrung brauchen; dagegen ist kein Organismus denkbar, der nicht freie Energie zur Verfügung haben müsste, um irgend eine Lebensbethätigung zu zeigen.

Für die Energie besteht nun, soweit unsere Kenntnis reicht, ein ähnlicher Kreislauf nicht. Hier handelt es sich vielmehr um einen einseitigen Strom, der von der Sonne sich auf die Erde ergiesst, und hier von den Pflanzen teilweise verbraucht, teilweise gespeichert wird. Die von den Pflanzen gespeicherten Vorräte werden zum grössten Teil von den anderen Organismen weiter verbraucht, zum kleineren Teil bleiben sie als fossile Brennstoffe erhalten, und dienen zu späteren Zeiten als die wichtigsten Energiequellen der menschlichen Technik. Dafür, dass die auf solche Weise schliesslich vernutzten Beträge der aus der Sonne stammenden freien Energie wieder durch irgend einen Vorgang verfügbar gemacht würden, haben wir kein Anzeichen; die für die irdischen Vorgänge gemachten Erfahrungen lassen es vielmehr als wahrscheinlich annehmen, dass ein solcher umgekehrter Vorgang, entsprechend dem freiwilligen Berganfliessen eines Stromes, nicht möglich ist (S. 138). Es ist also ein wesentliches Interesse für den dauernden Bestand des Lebens, dass von der strahlenden Energie der Sonne ein möglichst grosser Teil in die aufspeicherbare Form der chemischen Energie gebracht wird, und dass somit ein möglichst grosser Teil der Erdoberfläche mit grünen Pflanzen bestanden ist. Bekanntlich sind in dieser Beziehung noch grosse Verbesserungen möglich.

Beachtet man, dass, wie eben erwähnt, auch die von der Industrie benutzten Energiemengen zum grössten Teil, nämlich soweit sie durch Verbrennen von Steinkohle oder anderen fossilen Brennstoffen gewonnen werden, aus der chemischen Energie des Kohlenstoffs stammen, so sehen wir, dass dieses Element in der That mit dem Sauerstoff zusammen der wichtigste Träger der chemischen Energie, ja der Energie überhaupt ist. Es wäre unrichtig, wenn man den Kohlenstoff allein als diesen Träger bezeichnen wollte. Die fraglichen Energiemengen werden erst bei der Verbrennung frei, d. h. wenn sich der Kohlenstoff mit dem Sauerstoff verbindet, und man darf nicht behaupten, dass die Energie in dem einen oder anderen Elemente allein enthalten gewesen sei. Es handelt sich mit anderen Worten um die Energiegleichung:



$$C + O_2 = CO_2 + 406\,J$$

und für diese ist jedes ihrer Glieder von gleicher Wichtigkeit. Nur erscheint der Kohlenstoff leicht einseitig als der Träger der Energie, weil der Sauerstoff in der Luft allgemein zugänglich ist und daher nicht besonders gewonnen und gekauft zu werden braucht. Wenn die Pflanzen

den Sauerstoff nicht gasförmig ausschieden, sondern in Gestalt irgend einer festen sauerstoffreichen Verbindung, so wäre diese für die Erhaltung des Lebens und die Heizung der Dampfmaschinen ebenso notwendig, wie die festen Kohlenstoffverbindungen, und auch diese würde von den übrigen Geschöpfen verzehrt, von den Menschen ausserdem gesammelt und in den Handel gebracht werden.

Das Verbindungsgewicht des Kohlenstoffs ist durch die Verbrennung zu Kohlendioxyd bestimmt worden. Letzteres kann man in einer konzentrierten Lösung von Kali oder Natron vollständig auffangen und zur Wägung bringen; hat man also den Kohlenstoff gewogen und wägt den Kaliapparat vor und nach dem Versuche, so erfährt man, wieviel Kohlendioxyd durch die Verbrennung entstanden ist, und durch Differenz, wieviel Sauerstoff sich mit dem Kohlenstoff verbunden hat. Auf diese Weise ist sowohl reine amorphe Kohle, wie auch Graphit und Diamant untersucht worden; alle drei haben genau dasselbe Verhältnis gegeben, so dass die verschiedenen Energiemengen, die in den verschiedenen Formen des Kohlenstoffs vorhanden sind, keinen Einfluss auf das Verbindungsgewicht äussern. Das übereinstimmende Ergebnis war, dass mit den zwei Verbindungsgewichten (= 32) Sauerstoff sich genau 12·00 Kohlenstoff vereinigen, so dass zu setzen ist $C = 12{\cdot}00$.

Erkennung der Kohlensäure. Obwohl Kohlendioxyd beim Auflösen in Wasser nur sehr schwach saure Lösungen liefert, so bildet es doch mit gelösten Basen sehr leicht Salze und wird daher von solchen Lösungen schnell und vollständig aufgenommen. Man bedient sich dieses Verhaltens, um Kohlendioxyd zu erkennen und zu messen (z. B. in der Luft) und benutzt besonders solche Basen, welche unlösliche Karbonate bilden. Am häufigsten dient eine Lösung von Kalk oder Calciumhydroxyd, $Ca(OH)_2$, die mit der zweibasischen Kohlensäure das Salz $CaCO_3$ oder Calciumkarbonat bildet. Dieses schlägt sich aus der Lösung in Gestalt eines weissen Pulvers nieder und lässt schon geringe Mengen Kohlendioxyd erkennen.

Für den qualitativen Nachweis begnügt man sich mit der Entstehung des erwähnten weissen Niederschlages. Handelt es sich um eine Messung, so nimmt man ein gemessenes Volum der Kalklösung (Kalkwasser), dessen Gehalt man durch Titrieren mit einer Säure festgestellt hat (S. 193), lässt nach der Reaktion den entstandenen Niederschlag sich absetzen und bestimmt in einem gemessenen Anteil der klaren Flüssigkeit die übriggebliebene Menge Kalk; der Unterschied ist ein Mass der aufgenommenen Menge Kohlendioxyd.

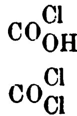
Abkömmlinge der Kohlensäure. Wenn auch die Kohlensäure selbst nicht bekannt ist, giebt es nicht nur eine sehr grosse Zahl von Salzen, die von ihr abstammen, sondern auch solche Verbindungen, die durch den Ersatz ihrer Hydroxyle entstehen, insbesondere Chloride und Amide der Kohlensäure sind bekannt und haben zum Teil eine sehr grosse Bedeutung.

Schreibt man die Kohlensäure als eine Hydroxylverbindung, so sind wegen der zwei vorhandenen Hydroxyle zwei Chloride und zwei Amide möglich, ganz wie wir dies bei der Schwefelsäure kennen gelernt haben (S. 311). Schematisch hat man folgende Verbindungen:

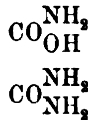
Kohlensäure



Chloride



Amide



Alle diese Stoffe sind bekannt.

Das Kohlenoxychlorid $COCl_2$ oder Carbonylchlorid (der Rest CO wird Carbonyl genannt) entsteht unmittelbar aus Kohlenoxyd (S. 403) und Chlor, wenn man beide Gase zu gleichen Volumen vermischt und dem Sonnenlichte aussetzt. Wie in vielen anderen Fällen erfährt auch in diesem das Chlor eine sehr bedeutende Beschleunigung seiner Wirkung unter dem Einflusse des Lichtes. Daher stammt auch der Name „Phosgengas" für das Carbonylchlorid. Da die Verbindung aber auch ohne die Mitwirkung des Lichtes zu stande kommt, so handelt es sich nicht um die Zuführung etwa erforderlicher Energie, wie bei der Reduktion des Kohlendioxyds in den grünen Pflanzen (S. 398), sondern um eine blosse Beschleunigung: das Licht wirkt katalytisch.

In Ermangelung des Sonnenlichtes kann man als Katalysator auch Kohle benutzen; insbesondere beim Überleiten des Gasgemenges über Tierkohle findet gleichfalls eine Vereinigung statt.

Die Reaktion geschieht nach der Formel $CO + Cl_2 = COCl_2$; es verbindet sich also je ein Raumteil der beiden Bestandteile zu einem Raumteil der Verbindung.

Das Kohlenoxychlorid ist ein erstickend riechendes, farbloses Gas, welches durch eine Kältemischung leicht flüssig gemacht werden kann; es siedet unter Atmosphärendruck bei $+ 8^0$.

Chemisch verhält sich das Carbonylchlorid als ein echtes Säurechlorid. Mit Wasser zersetzt es sich zu Kohlensäure oder Chlorwasserstoff, mit Ammoniak zu Chlorammonium und dem Amid der Kohlensäure (s. w. u.).

Das erste Chlorid der Kohlensäure oder die Chlorkohlensäure ClCOOH wird gewöhnlich Chlorameisensäure genannt, da die entsprechende Wasserstoffverbindung, die einbasische Säure HCOOH, Ameisensäure heisst. Sie ist im freien Zustande nicht bekannt, sondern nur als Bestandteil zusammengesetzterer Verbindungen, die der organischen Chemie angehören, und soll deshalb hier keine eingehendere Beschreibung erfahren.

Amide der Kohlensäure. Durch Einwirkung von Ammoniak auf Carbonylchlorid entsteht, wie bereits erwähnt wurde, das Amid der Kohlensäure gemäss der allgemeinen Reaktion nach der Gleichung $COCl_2 + 4 NH_3 = CO(NH_2)_2 + 2 NH_4Cl$. Durch Behandeln mit Weingeist, in welchem

das Amid löslich ist, das Chlorammonium dagegen nicht, lassen sich die beiden Stoffe trennen, und man erhält das Kohlensäureamid oder Carbamid in Gestalt weisser, leicht in Wasser löslicher Krystalle, die kühlend und bitterlich schmecken, keinen salzartigen Charakter haben und deren wässerige Lösung den elektrischen Strom nicht leitet.

Der gleiche Stoff entsteht im Körper der Säugetiere, insbesondere der fleischfressenden, als letztes Umwandlungsprodukt des Stickstoffs der aufgenommenen und für die Lebensthätigkeit verbrauchten Nahrungsmittel, und verlässt den Organismus im aufgelösten Zustande in den wässerigen Ausscheidungen, dem Harn. Aus dem Harn der Fleischfresser krystallisiert er meist unmittelbar nach dem Eindampfen heraus; aus dem der Omnivoren, insbesondere des Menschen, kann er auf diese einfache Weise nicht gewonnen werden, da andere, gleichzeitig vorhandene Stoffe seine Krystallisation verhindern. Man setzt zu der eingedampften Flüssigkeit starke Salpetersäure; es bildet sich dann eine schwerlösliche Verbindung, die auskrystallisiert, und aus der der Stoff leicht ausgeschieden werden kann, indem man die Salpetersäure mit irgend einer Base in ein Salz verwandelt. Von diesem Vorkommen heisst die Verbindung gewöhnlich Harnstoff.

Als Amid der Kohlensäure hat der Harnstoff die Eigenschaft, durch Wasseraufnahme in das Ammoniumsalz der Kohlensäure überzugehen: $CO(NH_2)_2 + 2H_2O = (NH_4)_2CO_3$. Bei gewöhnlicher Temperatur ist diese Umwandlung äusserst langsam; bei 100° entwickelt eine wässerige Lösung von Harnstoff aber schon merkliche Mengen von Ammoniumkarbonat, und setzt man eine Säure zu, so geht die Umwandlung noch schneller vor sich, indem Kohlensäure entweicht und das entsprechende Ammoniumsalz in der Lösung zurückbleibt. Ähnlich wirken starke Basen. In faulendem Harn befinden sich Fermente, die von den dort vegetierenden Spaltpilzen gebildet sind, und welche die Fähigkeit haben, diese Wasseraufnahme des Harnstoffs auch in neutraler Lösung zu beschleunigen. Zuweilen sind solche Fermente auch in der Harnblase beim lebenden Organismus vorhanden; das dann entstehende Ammoniumkarbonat wirkt ätzend auf den Organismus und kann sehr schwere Erkrankungen hervorrufen.

Wegen seines Vorkommens im Tierkörper hat man den Harnstoff den organischen Verbindungen zugerechnet, bevor seine einfache Beziehung zur Kohlensäure aufgedeckt worden war. Da man früher die organischen Verbindungen als unter dem Einflusse einer besonderen Kraft, der Lebenskraft, entstehend ansah, und annahm, dass deren Wirkungen ausserhalb des Organismus nicht hervorgebracht werden könnten, so erregte es ein grosses Aufsehen, als F. Wöhler im Jahre 1828 einen Weg entdeckte, Harnstoff künstlich herzustellen. Er besteht in der Umwandlung, welche das Ammoniaksalz der Cyansäure in wässeriger Lösung erleidet, und wird etwas später beschrieben werden.

Auf diese erste „Synthese“ einer organischen Verbindung sind später zahllose andere gefolgt, und wenn auch noch keineswegs alle Verbindungen,

die in Tieren und Pflanzen vorkommen, zur Zeit künstlich hergestellt werden können, so ist man doch bei den dahin gerichteten Arbeiten auf keinen Umstand gestossen, der es unwahrscheinlich machte, dass man bei eingehender Untersuchung alle Bestandteile der Organismen wird künstlich herstellen können.

Das andere Amid der Kohlensäure hat die Formel $CO{}^{NH_2}_{OH}$, ist also eine Säure und heisst **Carbaminsäure**.

Carbaminsäure ist für sich nicht bekannt. Ihre Salze entstehen, wenn Ammoniak und Kohlendioxyd bei Gegenwart von Basen zusammentreffen. So gewinnt man das Calciumsalz, wenn man Calciumhydroxyd mit Ammoniak versetzt und in das Gemisch Kohlendioxyd einleitet. Da das carbaminsaure Calcium, $Ca(OCONH_2)_2$, in Wasser löslich ist, während Calciumkarbonat es nicht ist, so kann man durch das Entstehen eines löslichen Calciumsalzes unter den eben angegebenen Umständen die Bildung des neuen Salzes nachweisen.

Das Ammoniaksalz der Carbaminsäure entsteht in Gestalt einer weissen krystallinischen Masse, wenn man Ammoniak und Kohlendioxyd zusammenbringt. Dies kann entweder unmittelbar mit beiden Gasen geschehen, oder man kann, was für die Darstellung bequemer ist, die Gase in wasserfreien Weingeist einleiten, wo sich bald das carbaminsaure Ammonium unlöslich abscheidet.

Die Zusammensetzung des Salzes ist gemäss der Formel der Säure durch NH_4OCONH_2 gegeben. Bildet man die Summenformel, so ergiebt sich $CO_2N_2H_6$, d. h. die Summen von einem Mol Kohlendioxyd und zwei Molen Ammoniak. Dies erklärt, dass das Salz unmittelbar durch Zusammentreten der beiden Gase entstehen kann.

Für sich sind die Carbamate auch in wässeriger Lösung ziemlich beständig, namentlich wenn die Lösung basisch reagiert. Säuert man aber die Flüssigkeit an, so entsteht ein Ammoniaksalz und Kohlendioxyd wird in Freiheit gesetzt. Der Vorgang wird durch die Gleichung $HOCONH_2 = NH_3 + CO_2$ dargestellt, welche zeigt, dass Carbaminsäure unmittelbar in Ammoniak und Kohlendioxyd übergehen kann.

Kohlenoxyd. Wenn man Kohlen unter gehemmtem Luftzutritt verbrennt, so bildet sich ein Gas, das an der Luft mit charakteristischer blauer Flamme zu Kohlendioxyd verbrennen kann. Man sieht die Erscheinung sehr leicht an Kohlenfeuer. Wenn die meist vorhandenen Wasserstoffverbindungen verbrannt und die Kohle vollständig glühend geworden ist, so verbrennt zwar die unten auf dem Rost liegende und mit der eintretenden Luft in Berührung kommende Kohle zu Dioxyd; dieses wird aber beim Durchstreichen der oberen glühenden Kohlenschicht nach der Gleichung $CO_2 + C = 2CO$ zu der Verbindung CO reduziert, welche jenes brennbare Gas darstellt. An der Oberfläche der glühenden Schicht, wo wieder reichlicher Luft zutreten kann, verbrennt das Gas wieder zu Dioxyd und erzeugt die erwähnte blaue Flamme.

Man kann diese Verbindung also erhalten, wenn man über stark erhitzte Kohle Kohlendioxyd leitet. Da bei diesem Vorgange viel Wärme aufgenommen wird, so muss man diese von aussen zuführen, d. h. das Rohr kräftig erhitzen. Leitet man das Gas durch eine Lösung von Natron, so wird das unzersetzt gebliebene Kohlendioxyd aufgenommen und der Rückstand ist reines Kohlenoxyd.

Kohlenoxyd ist ein farbloses Gas vom Normalgewicht 28, muss also die Formel CO erhalten. Die Dichte ist gleich der des Stickstoffs, und es stimmen ausserdem auch die meisten physikalischen Eigenschaften der beiden gleich dichten Gase nahe überein. So sind die kritischen Grössen:

	Kohlenoxyd	Stickstoff
Kritische Temperatur	-140^0	-146^0
Kritischer Druck	36 Atm.	35 Atm.
Kritisches Molekularvolum	—	103 ccm

Auch die Löslichkeit in Wasser ist bei beiden Gasen gleich gering.

Von den besonderen Eigenschaften des Kohlenoxyds ist seine Giftigkeit zu erwähnen, die es zu einem unter gewissen Umständen sehr gefährlichen Stoffe macht. Diese beruht darauf, dass sich das Gas mit dem Farbstoff der roten Blutkörperchen, dem Hämoglobin, zu einer sehr festen Verbindung vereinigen kann. Nun hat das Hämoglobin die Verrichtung, dass es den in die Lungen eingeatmeten Sauerstoff aufzunehmen und mittels der Blutbahnen in die übrigen Gebiete des Körpers zu bringen hat, wo er durch die Oxydationswirkung auf die verschiedenen Gewebe und ihre Bestandteile die Lebensthätigkeit unterhält. Verbindet sich nun das Hämoglobin mit dem Kohlenoxyd, so wird es unfähig, Sauerstoff aufzunehmen, und es erfolgen ganz dieselben Wirkungen, wie durch Erstickung.

Solche Kohlenoxydvergiftungen treten leicht ein, wenn man Kohlen in einem Ofen brennen lässt, der keinen genügenden Abzug hat, bez. diesen Abzug schliesst. In jedem Jahre erfolgen Vergiftungen solcher Art durch zu frühes Schliessen der Ofenklappen. Eine fernere Gelegenheit zu Kohlenoxydvergiftungen bietet das gewöhnliche Leuchtgas dar, welches durchschnittlich 0·1 seines Volums Kohlenoxyd enthält. Gewisse Gasarten, die durch Einwirkung von Wasserdampf auf erhitzte Kohle gewonnen werden (Wassergas), enthalten noch weit mehr Kohlenoxyd, und sind daher für den täglichen Gebrauch nicht unbedenklich.

* Man kann die Anwesenheit von Kohlenoxyd dadurch erkennen, dass es vom Hämoglobin so leicht aufgenommen wird. Leitet man das zu untersuchende Gas durch eine Lösung des Blutfarbstoffes, so zeigen sich bei Anwesenheit von Kohlenoxyd in dem Absorptionsspektrum des Farbstoffes zwei charakteristische Streifen, die zwar den durch Sauerstoff entstehenden ähnlich sehen, von diesen aber dadurch unterschieden werden können, dass sie auf Zusatz von sauerstoffbindenden Mitteln (z. B. Schwefelnatrium) nicht verschwinden, wie es die Sauerstoffstreifen thun.

Mit Sauerstoff verbrennt das Kohlenoxyd zu Dioxyd nach der Formel $2CO + O_2 = 2CO_2$. Es vereinigen sich also zwei Volume Kohlenoxyd mit einem Volum Sauerstoff zu zwei Volumen Kohlendioxyd, und die Verhältnisse entsprechen in dieser Beziehung ganz denen des Knallgases aus Wasserstoff und Sauerstoff. Auch giebt Kohlenoxyd mit Sauerstoff oder Luft ein Knallgas oder explodierendes Gemisch, das indessen viel weniger heftig verbrennt, als jenes.

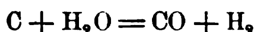
Dies rührt nicht etwa von einer geringeren Wärmeentwickelung her; beide Verbrennungswärmen sind vielmehr fast genau gleich, denn sie beträgt für ein Mol Kohlenoxyd 284 J, für ein Mol Wasserstoff 286 J. Die Ursache ist, dass die Geschwindigkeit, mit der sich der Vorgang der Verbrennung in dem Knallgase fortpflanzt, im Kohlenoxydknallgase sehr viel kleiner ist, als im Wasserstoffknallgase.

Diese Geschwindigkeit wird durch die Gegenwart einer Spur Wasserdampf sehr erhöht; sie ist bei sorgfältig mit Phosphorpentoxyd getrocknetem Kohlenoxydknallgase so klein, dass es nicht gelingt, durch einen elektrischen Funken Entzündung hervorzurufen; das ganz trockene Kohlenoxydknallgas erscheint auf solche Weise unverbrennlich. Erhitzt man indessen das Gemenge von aussen, so erfolgt die Verbindung.

* Die gleiche Wirkung zeigt sich darin, dass ein Strahl von Kohlenoxyd an gewöhnlicher feuchter Luft mit der bekannten blauen Flamme brennt, dass diese Flamme aber verlischt, wenn man sie in trockenen Sauerstoff überträgt, während sie im feuchten weiterbrennt.

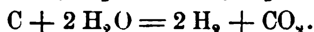
* Alle diese Wirkungen gehören zu den katalytischen; die gelegentlich ausgesprochene Annahme, dass sich Zwischenprodukte mit dem Wasser bilden, ist nicht bewiesen; sie kann richtig sein, trägt aber zunächst nichts zur Erklärung der Erscheinung selbst bei.

Wassergas. Die grossen Vorteile, welche gasförmiges Brennmaterial bezüglich der Vollständigkeit der Verbrennung und Regulierbarkeit der Flamme bedingt, haben zu vielfachen Versuchen Anlass gegeben, aus dem festen Material, Stein- oder Braunkohle mit möglichst geringem Verluste gasförmiges herzustellen. Als eine sehr einladende Reaktion stellt sich dabei die Einwirkung des Wasserdampfes auf Kohle dar, die je nach den Umständen einer der beiden Gleichungen entspricht:



$$C + H_2O = CO + H_2$$

oder



$$C + 2H_2O = 2H_2 + CO_2.$$

Im ersten Falle verwandelt sich Kohle und Wasserdampf in Kohlenoxyd und Wasserstoff, im anderen in Kohlendioxyd und Wasserstoff. Von den beiden Vorgängen tritt der erste bei hoher Temperatur in den Vordergrund, während der zweite durch Erniedrigung der Temperatur begünstigt wird.

Keine der beiden Reaktionen kann selbständig betrieben werden, denn sie sind beide mit Wärmeverbrauch verbunden, der bei der ersten Reaktion 133 J, bei der zweiten 91 J beträgt. Man muss also dafür sorgen, dass die erforderliche Energie in irgend welcher Gestalt zugeführt

wird. Dies geschieht entweder dadurch, dass man die Kohlen erst durch Verbrennen unter Einblasen von Luft auf hohe Temperatur bringt und dann Wasserdampf einleitet; ist die Temperatur dann wieder so weit gesunken, dass die Reaktion aufhören würde, so wird wieder Luft eingeblasen, und die Vorgänge wiederholen sich abwechselnd. Dabei muss durch Umsteuern der Röhrenleitungen dafür Sorge getragen werden, dass das von der Heizung herrührende Gemisch von Kohlendioxyd und Stickstoff sich nicht mit dem Brenngase vermischt, das in der anderen Periode erzeugt wird.

Das zweite Verfahren besteht darin, dass man den Wasserdampf mit soviel Luft vermischt, als zur Aufrechterhaltung der Temperatur erforderlich ist. Der Betrieb ist auf diese Weise stetig und also weit einfacher, das erzeugte Gas hat aber den Nachteil, dass es ziemlich viel Kohlendioxyd und Stickstoff beigemengt enthält, und daher nicht so hohe Temperaturen erzeugen lässt, wie das reine „Wassergas".

Wegen der grossen Giftigkeit des Kohlenoxyds wird es immer zweckmässig sein, auf ein Gas hinzuarbeiten, welches möglichst wenig von diesem und entsprechend mehr Wasserstoff enthält. Dies ist gleichbedeutend mit einem Betrieb bei möglichst niedriger Temperatur.

Ameisensäure. Kohlenoxyd lässt sich als das Anhydrid einer Säure $CO + H_2O = HCOOH$ auffassen, welche Ameisensäure heisst, weil sie zuerst in dem sauren Safte beobachtet worden ist, welchen die Ameisen zu Verteidigungszwecken ausspritzen. Doch bilden sich keine messbaren Mengen Ameisensäure, wenn man Kohlenoxyd mit Wasser zusammenbringt. Wohl aber erhält man ameisensaures Natrium oder Natriumformiat, wenn man Kohlenoxyd über schwach erhitztes Natron leitet. Die Reaktion ist $CO + NaOH = HCOONa$.

Wie aus dieser Formel des Natriumsalzes hervorgeht, ist die Ameisensäure eine einbasische Säure, trotzdem sie zwei Verbindungsgewichte Wasserstoff enthält. Eines von beiden ist nicht fähig, durch Metalle ersetzt zu werden, das andere dagegen sehr wohl. Die Ameisensäure ist noch nicht eine mittelstarke Säure zu nennen, nähert sich aber beträchtlich dieser Klasse.

Aus dem Natriumsalz kann man durch Destillation mit Schwefelsäure leicht freie Ameisensäure erhalten. Sie ist etwas schwer von den letzten Anteilen Wasser zu befreien, da sie hierbei leicht wieder in Wasser und Kohlenoxyd zerfällt. Am besten lässt es sich dadurch bewerkstelligen, dass man die ziemlich konzentrierte Säure teilweise erstarren lässt; es krystallisiert dann wasserfreie Säure aus und eine wasserreichere Mutterlauge bleibt im Rückstande. Im reinen Zustande schmilzt die Ameisensäure bei 8·6°; bei gewöhnlicher Temperatur ist sie eine farblose, ätzend riechende und wirkende Flüssigkeit, die in allen Verhältnissen in Wasser löslich ist und stark sauer reagiert. Mit den Basen bez. Metallen bildet sie Salze, die meist in Wasser leicht löslich sind; durch Oxydationsmittel wird sie leicht zu Kohlendioxyd oxydiert: $HCOOH + O = CO_2$

$+ H_2O$. Sie wirkt daher manchen Stoffen gegenüber als Reduktionsmittel und scheidet insbesondere die edlen Metalle, wie Gold und Platin, aber auch Silber und Quecksilber aus ihren Salzen ab.

Man rechnet die Ameisensäure gewöhnlich zu den organischen Säuren, da sie das erste Glied einer grossen Reihe ähnlicher Säuren ist, die sich von ihr dadurch unterscheiden, dass der nicht ionisierbare Wasserstoff durch die Atomgruppe C_nH_{2n+1} (n eine ganze Zahl), also im einfachsten Falle durch CH_3 ersetzt ist. Die Säure, welche aus der Ameisensäure entsteht, wenn für den Wasserstoff CH_3 eingetreten ist, heisst Essigsäure; sie hat die Zusammensetzung $CH_3COOH = HC_2O_2H_3$ und ist einbasisch, wie die Ameisensäure. Da sich die Essigsäure sehr leicht aus allerlei organischen Stoffen bildet, so ist sie eine der am längsten bekannten Säuren und hat in den meisten Sprachen der Gruppe der Säuren den Namen gegeben.

Die **Essigsäure** hat ähnliche Eigenschaften, wie die Ameisensäure, nur zeigt sie nicht deren reduzierende Wirkungen, sondern ist gegen Oxydationsmittel ausserordentlich beständig. Sie ist eine farblose Flüssigkeit, die bei 17·5° fest wird (wenn man Überkaltung vermeidet) und die wegen des eisähnlichen Aussehens der Krystalle Eisessig genannt wird. Mit Wasser vermischt sie sich in allen Verhältnissen zu sauer schmeckenden Lösungen. Eine Lösung von etwa 3% Gehalt findet unter dem Namen Essig im Haushalte Anwendung. Auch im Laboratorium benutzt man die Essigsäure vielfach, wenn es sich darum handelt, eine Säure zu haben, die viel schwächer ist, als die Mineralsäuren Salzsäure oder Schwefelsäure, dabei aber doch einen ausgeprägt sauren Charakter hat und anderweiten chemischen Eingriffen nicht leicht unterliegt.

Wasserstoffverbindungen des Kohlenstoffs. Die Anzahl der Verbindungen, welche der Kohlenstoff mit dem Wasserstoff bildet, ist ausserordentlich gross. Ihre Betrachtung wird in der organischen Chemie vorgenommen, und an dieser Stelle sollen nur einige wenige der wichtigsten Verbindungen dieser Gruppe erwähnt und in ihren Beziehungen zu den anderen einfachen Kohlenstoffverbindungen erörtert werden.

Der einfachste aller Stoffe dieser Gruppe ist die Verbindung CH_4, welche nach ihrem Vorkommen den Namen Sumpf- oder Grubengas führt; der systematische Name ist Methan. Er ist ein Bestandteil der Gase, welche sich aus den modernden Laubmassen auf dem Boden stehender Gewässer entwickeln. Auch in Braun- und Steinkohlengruben findet sich dies Gas häufig; es befindet sich meist unter einigem Druck in Höhlungen eingeschlossen und entweicht, wenn diese durch die Abbauarbeit geöffnet werden. Der Name Methan rührt von der Beziehung her, welche das Gas zu dem Methylalkohol (s. u.) oder Holzgeist hat.

Methan ist ein farb- und geruchloses Gas vom Normalgewicht 16, das von Wasser wenig aufgenommen wird und das sich in seinen Eigenschaften sehr den einfachen Gasen Stickstoff oder Wasserstoff nähert. Es ist mit schwach leuchtender Flamme brennbar und bildet mit Sauer-

stoff oder Luft gemischt ein explodierendes Gemenge oder ein Knallgas. In den Kohlengruben entstehen leicht solche Gemische, die grossen Schaden anrichten, wenn sie durch irgend einen Umstand entzündet werden; sie werden schlagende Wetter genannt.

Aus der Verbrennungsgleichung $CH_4 + 2O_2 = CO_2 + 2H_2O$ ergiebt sich, dass ein Raumteil Methan zu seiner Verbrennung zwei Raumteile Sauerstoff, also zehn Raumteile Luft braucht. Damit das Gemenge explosiv bleibt, darf es nicht weniger als 6 und nicht mehr als 14 Raumteile Luft auf einen Teil Methan enthalten. Gemenge, die ausserhalb dieser Grenzen liegen, können durch Erhitzen zwar zur Reaktion gebracht werden, sie explodieren aber nicht mehr, weil die Flamme auslöscht, auch wenn man an einer Stelle Entzündung bewirkt hat.

* Die Ursache hiervon ist, dass sich die Entzündung in einem aus Sauerstoff und einem brennbaren Gase bestehenden Gemisch mit sehr verschiedenen Geschwindigkeiten fortpflanzt, die von der Natur der Gase und ihrem Mischungsverhältnis in hohem Masse abhängig sind. Dass die Entzündung sich überhaupt fortpflanzt, rührt daher, dass durch die Verbrennung Wärme entwickelt wird. Genügt diese, um die Temperatur der angrenzenden unverbrannten Massen so hoch zu steigern, dass deren Verbrennungstemperatur erreicht wird, so setzt sich der Vorgang von Punkt zu Punkt fort, und es erfolgt eine sehr schnell verlaufende, explosive Verbindung. Wird aber durch Zusatz eines fremden oder überschüssigen Gases die Temperatur so weit herabgesetzt, dass die in der Zeiteinheit erzeugte Wärme nicht mehr ausreicht, um die Verluste zu decken, welche durch die Abkühlung der Gefässwände, Strahlung u. s. w. erfolgen, so muss die Temperatur sinken, die Geschwindigkeit nimmt ab, die Temperatur sinkt noch mehr, und der Vorgang stockt. Es muss also jedes explosive Gasgemenge durch andere Zusätze bis an die Grenze der Verbrennlichkeit und darüber gebracht werden können. Dieses ist thatsächlich der Fall. Doch ist der Einfluss verschiedener Gase nicht nur von ihrer Wärmekapazität abhängig, wie man nach dem Angegebenen glauben könnte, sondern noch von ihrer spezifischen Natur. Dies erklärt sich daraus, dass die Zusätze ausser auf die Temperatur noch auf die Reaktionsgeschwindigkeit wirken. Da die explosive Verbrennung durch die eine wie die andere Grösse beeinflusst wird, kann keine von ihnen allein für die Grenze der Verbrennlichkeit massgebend sein.

Abkömmlinge des Methans. Vom Methan leiten sich zahlreiche Verbindungen ab, welche durch Substitution des Wasserstoffs entstanden sind. Es sind mit anderen Worten Verbindungen, in denen ein oder mehrere Wasserstoffe des Methans durch andere Elemente oder Elementgruppen ersetzt sind. Diese Art der gegenseitigen Beziehung ist bei den Verbindungen des Kohlenstoffs oder den organischen Verbindungen sehr allgemein, und man kann ein vollständiges System aller organischen Stoffe aufbauen, indem man sie sich durch Substitution aus einander entstanden denkt.

Von dem Vorgange der Salzbildung, bei welchem gleichfalls Wasserstoff substituiert wird, sind die hier betrachteten Vorgänge sorgfältig zu unterscheiden. Während keineswegs aller Wasserstoff der Säuren ersetzbar ist, so kann in organischen Verbindungen aller Wasserstoff substituiert werden; während ferner der Säurewasserstoff nur durch Metalle oder metallähnliche Gruppen ersetzt werden kann, lässt sich der Wasserstoff der organischen Verbindungen durch die verschiedensten Elemente oder Gruppen ersetzen. Die entstehenden Verbindungen endlich sind im organischen Gebiete nicht Salze, sondern nichtdissociierbare oder indifferente Verbindungen. Es ist natürlich nicht ausgeschlossen, dass auch organische Stoffe Säuren, Basen und Salze geben; deren Entstehung und Umwandlung folgt aber denselben Gesetzen, wie im anorganischen Gebiete. An ihnen können beide Arten von Vorgängen: Salzbildung und Substitution eintreten, die zu entsprechend verschiedenen Produkten führen.

So erhält man beispielsweise durch die Einwirkung des Chlors auf Methan (unter Mitwirkung des Sonnenlichtes) nacheinander die vier Verbindungen

Methylchlorid	CH_3Cl
Methylenchlorid	CH_2Cl_2
Chloroform	$CHCl_3$
Perchlormethan	CCl_4

Alle diese Stoffe sind aus dem Methan entstanden, indem nach und nach aller Wasserstoff stufenweise durch Chlor ersetzt worden ist. Alle sind ferner indifferente oder nicht salzartige Stoffe. Ihre Eigenschaften ändern sich stufenweise mit zunehmendem Chlorgehalt, wie aus der nachstehenden Tabelle hervorgeht.

	Dichte	Siedepunkt
Methylchlorid	0·9523	— 23·7°
Methylenchlorid	1·3778	41·6
Chloroform	1·5264	61·2
Perchlormethan	1·6320	76·7

Alle diese Stoffe sind im Wasser nur wenig löslich. Die Lösungen zeigen keine Reaktion auf Chlorion, d. h. sie bleiben beim Zusatze von Silberlösungen klar. Auch besitzen weder die Lösungen noch die reinen Stoffe die Fähigkeit, den elektrischen Strom zu leiten.

Völlig ähnlich sind die Abkömmlinge des Methans, welche Brom oder Jod an Stelle des Wasserstoffs enthalten; auch deren Eigenschaften ändern sich stufenweise mit zunehmendem Gehalt an Halogen. Ordnet man andererseits die entsprechenden Chlor-, Brom- und Jodverbindungen in eine Reihe, so beobachtet man eine ähnliche Stufenfolge der Eigenschaften. Die nachstehende Tabelle zeigt dies an den Dichten:

	Chlor	Brom	Jod
Einfach substituiert	0·952	1·664	2·199
Zweifach „	1·378	2·084	3·342
Dreifach „	1·526	2·900	4·008
Vierfach „	1·632	—	4·32

Radikale. Betrachtet man die eben besprochenen Verbindungen CH_4, CH_3Cl, CH_2Cl_2, $CHCl_3$ und CCl_4, so kann man die letzteren formell als Chloride der Gruppen CH_3, CH_2, CH und C ansehen. Von diesen ist die erste mit einem, die zweite mit zwei, die anderen mit drei und vier Verbindungsgewichten Chlor verbunden. Ebenso wie wir ein Metall zweiwertig nannten, das sich mit zwei Verbindungsgewichten Chlor vereinigen kann, so werden wir die Gruppe CH_2 zweiwertig, CH dreiwertig nennen; dem Kohlenstoff kommt in solchem Sinne Vierwertigkeit zu.

Es ist nun eine sehr bemerkenswerte Thatsache, dass Wasserstoff und die Halogene keine anderen Verbindungen mit Kohlenstoff, die nur ein Verbindungsgewicht dieses Elements enthalten, bilden, als die angeführten. Es ist mit anderen Worten der Kohlenstoff in allen diesen Verbindungen vierwertig, denn stets ist die Anzahl der Verbindungsgewichte Wasserstoff und Halogen zusammen vier.

Andererseits kann man die Gruppe CH_3 als einwertig betrachten, weil sie sich noch mit einem Verbindungsgewicht Wasserstoff oder Halogen verbinden kann; für sich besteht sie nicht. Ebenso ist die Gruppe CH_2 zweiwertig, u. s. w.

Die einwertige Gruppe CH_3 nennt man Methyl, die zweiwertige CH_2 Methylen, die dreiwertige CH Methin.

Von diesen Gruppen oder Radikalen ist die erste bei weitem die wichtigste, denn sie bildet die meisten Abkömmlinge. Solche entstehen nicht nur, indem andere Elemente wie die Halogene den Wasserstoff ersetzen, sondern es können statt der Elemente auch einwertige Radikale, wie Hydroxyl oder Amid, den Wasserstoff ersetzen und entsprechende Verbindungen bilden. Solche Radikale sind sehr zahlreich vorhanden, denn eine jede bestehende Verbindung kann durch den Verlust von einem Verbindungsgewicht Wasserstoff oder eines anderen einwertigen Elements in ein einwertiges Radikal übergehen.

Methylalkohol. Von diesen Verbindungen ist eine der wichtigsten die mit Hydroxyl, $CH_3.OH$, welche den Namen Methylalkohol führt. Der Name Alkohol bezeichnete früher allein den Weingeist, den flüchtigen Bestandteil der berauschenden Getränke. Er ist später zu einem Klassennamen geworden, und man nennt Alkohole allgemein die Hydroxylverbindungen von Kohlenwasserstoffradikalen.

Methylalkohol entsteht bei der trockenen Destillation, d. h. der Erhitzung des Holzes neben vielen anderen flüchtigen Stoffen. Durch gebrochene Destillation wird er aus dem Gemenge abgeschieden und

erscheint in reinem Zustande als eine farblose, schwach riechende Flüssigkeit von 0·796 Dichte, die brennbar ist und sich in Wasser in allen Verhältnissen auflöst. Der Siedepunkt liegt bei 66⁰.

Methylalkohol ist ein Typus der Alkohole. Diese sind indifferente, weder sauer noch basisch gegen Pflanzenfarben reagierende Flüssigkeiten, deren wässerige Lösungen nicht messbar den elektrischen Strom leiten und die daher auch nicht in Ionen zerfallen sind. Mit Säuren lassen sich die Alkohole vermischen, ohne dass eine augenblickliche Verbindung stattfindet; bleiben beide Stoffe aber längere Zeit gemischt, so tritt eine langsam verlaufende Wechselwirkung zu Tage, welche einer Salzbildung ganz ähnlich verläuft. So entsteht aus Methylalkohol und Salzsäure Chlormethyl (S. 409) und Wasser, und die entsprechende Reaktionsgleichung $CH_3(OH) + HCl = CH_3Cl + H_2O$ sieht der einer Salzbildung ganz ähnlich, indem Methyl, CH_3, die Rolle eines Kations spielt.

Indessen ist das entstehende Produkt, das Chlormethyl, kein Salz im gewöhnlichen Sinne. Wie aus der Angabe seiner Eigenschaften S. 409 hervorgeht, ist es bei gewöhnlicher Temperatur ein Gas, das erst bei — 23·7⁰ sich in eine farblose Flüssigkeit verwandelt. Seine Lösung in Wasser leitet durchaus nicht den Strom, und auf Zusatz von Silberlösung erfolgt kein Niederschlag von Chlorsilber, so dass auch keine nachweisbare Menge von Chlorion vorhanden ist.

Wenn man indessen die Silberlösung sehr lange mit dem Chlormethyl in Berührung lässt, so beginnt langsam sich Chlorsilber auszuscheiden. Man wird daher zu der Vermutung geführt, dass allerdings Chlorion in der wässerigen Lösung vorhanden ist, aber in äusserst geringer Menge. Durch lange dauernde Einwirkung der Silberlösung entsteht schliesslich so viel davon, dass sich Chlorsilber niederschlagen kann.

In der That ist die angemessenste Auffassung dieser Art Verbindungen die, dass ausser der formalen Ähnlichkeit der Alkohole mit den Basen, und ihrer Säureverbindungen mit den Salzen noch eine innere besteht, die nur durch folgende Umstände verdeckt ist. Erstens ist die Dissociation dieser Stoffe in Ionen so ausserordentlich klein, dass sie durch die gewöhnlichen Mittel nicht nachweisbar ist. Dann aber erfolgen die Reaktionen der Ionenspaltung und -vereinigung an diesen Stoffen (grossenteils eben wegen der ausserordentlich geringen Konzentration ihrer Ionen) unverhältnismässig viel langsamer, als bei den typischen Basen und Salzen. Es ist daher angemessen, sowohl die Namen Alkohol für die Hydroxylverbindungen beizubehalten, wie auch deren Säureabkömmlinge nicht etwa Salze zu nennen, sondern für sie einen besonderen Namen einzuführen. Sie werden Ester genannt. Chlormethyl ist also der Salzsäureester des Methylalkohols.

Das Radikal Methyl und die homologen Reihen. Aus dem Methan CH_4, das eine „gesättigte“ Verbindung ist, entsteht durch Verlust von einem Wasserstoff ein einwertiges Radikal, welches die Zusammensetzung CH_3 hat und den Namen Methyl führt. Für sich allein kommt

es ebensowenig vor, wie das Hydroxyl; dagegen spielt es als Substituent in organischen Verbindungen eine sehr wichtige Rolle.

Diese ergiebt sich aus der erfahrungsmässigen Thatsache, dass solche Verbindungen des organischen Gebietes, die durch Ersatz von Wasserstoff durch Methyl entstanden sind, mit der Ausgangsverbindung eine sehr grosse Ähnlichkeit besitzen. Ein Beispiel hierfür haben wir bereits in der Ameisensäure und Essigsäure kennen gelernt. Vergleichen wir die beiden Formeln HCOOH und CH_3COOH, welche diesen beiden Säuren zukommen, so sehen wir, dass in der That die Essigsäure aus der Ameisensäure sich ableiten lässt, wenn man den ersten Wasserstoff ihrer Formel durch Methyl ersetzt denkt.

Solche Ableitungen lassen sich an allen organischen Verbindungen vornehmen, die Wasserstoff enthalten. Man kann dies zunächst am Methan selbst ausführen, und erhält auf solche Weise aus CH_4 die Verbindung $CH_3 . CH_3$, welche Äthan heisst. In diesem können wir dieselbe Änderung vornehmen und erhalten $CH_3 . CH_2 . CH_3$, Propan. Offenbar giebt es formell keine Grenze für diese Substitution, und in der That sind Kohlenwasserstoffe solcher Art bis zu 40 und mehr C bekannt. Aus solchen Kohlenwasserstoffen besteht das Petroleum.

Schreibt man die Bruttoformeln dieser Kohlenwasserstoffe, so erhält man die Reihe CH_4, C_2H_6, C_3H_8, C_4H_{10} u. s. w. Jeder folgende Kohlenwasserstoff ist von dem vorangegangenen um CH_2 verschieden, indem jedesmal ein H ausgetreten und dafür CH_3 eingetreten ist. Man nennt eine solche Reihe ähnlicher Verbindungen, die sich aus einander durch Substitution von Methyl für Wasserstoff ableiten lassen, eine homologe Reihe.

Ausser der homologen Reihe der Kohlenwasserstoffe hat man eine der Alkohole, der Säuren, der Chloride u. s. w.

Von den Homologen der vorstehend erwähnten Stoffe sei der dem Methylalkohol homologe Äthylalkohol genannt, der unter dem Namen Weingeist, Alkohol oder Spiritus allgemein bekannt ist. Er hat die Zusammensetzung CH_3CH_2OH oder C_2H_6O und lässt sich aus dem Methylalkohol ableiten, indem man ein Verbindungsgewicht Wasserstoff desselben durch Methyl ersetzt denkt.

Äthylalkohol wird in sehr grossen Mengen durch Gärung aus Zucker und zuckerhaltigen Stoffen hergestellt. Diese haben die Zusammensetzung $C_6H_{12}O_6$ und zerfallen unter dem Einflusse eines katalytischen Stoffes, welcher von verschiedenen Organismen, hauptsächlich vom Hefepilz abgesondert wird, in Alkohol und Kohlendioxyd nach der Formel $C_6H_{12}O_6 = 2C_2H_6O + 2CO_2$. Durch Destillation wird aus dem entstandenen Gemische der Äthylalkohol, welcher bei 80° siedet, rein abgeschieden.

Äthylalkohol ist eine farblose Flüssigkeit von schwachem Geruch und brennendem Geschmack. Dem Organismus ist er im konzentrierten Zustande ein akutes, in verdünntem ein schleichendes Gift. Die beginnenden Vergiftungserscheinungen machen sich vor allem dem Gehirn gegenüber geltend und sind als Alkoholrausch leider nur zu bekannt.

Alkohol hat eine sehr ausgedehnte Verwendung in der Technik. Abgesehen von seinem gelegentlichen Gebrauch als reinliches und leicht zu regulierendes Brennmaterial dient er als Lösungsmittel für viele Stoffe und als Ausgangsmaterial für unzählige chemische Präparate. In Wasser löst er sich in allen Verhältnissen, wobei Erwärmung und Volumverminderung eintritt. Die Dichte der Alkohol-Wassermischungen dient als ein analytisches Hilfsmittel zur Bestimmung des Gehaltes, und es ist daher eine grosse Zahl sehr genauer Untersuchungen über diesen Gegenstand vorhanden. Die nachstehende Tabelle giebt eine kleine Übersicht der Verhältnisse bei 15°.

Gewichtsprozent Alkohol	Dichte
0°	0·9914
10	0·9755
20	0·9634
30	0·9495
40	0·9317
50	0·9108
60	0·8884
70	0·8652
80	0·8412
90	0·8160
100	0·7874

Äther. Alkohol ist der Mehrzahl seiner Reaktionen nach als die Hydroxylverbindung des Radikals Äthyl, C_2H_5, aufzufassen. Erinnert man sich, dass Hydroxyd sich vom Wasser durch den Verlust von einem Verbindungsgewicht Wasserstoff ableitet, so folgt, dass man den Alkohol auch als einen Abkömmling des Wassers ansehen kann, in welchem ein Verbindungsgewicht Wasserstoff durch Äthyl ersetzt ist. Daraus ergiebt sich alsbald die Frage, ob nicht auch das zweite Verbindungsgewicht Wasserstoff im Wasser durch Äthyl oder ähnliche Radikale ersetzt werden kann. Im Falle des Äthyls würde also eine Verbindung $O(C_2H_5)_2$ entstehen.

Eine solche Verbindung ist seit langer Zeit bekannt; sie heisst Äther. Da ähnliche Stoffe auch vom Methyl und den anderen Radikalen sich ableiten lassen, so giebt es eine ganze Klasse von Äthern verschiedener Zusammensetzung, und man unterscheidet sie durch die Angabe der in ihnen enthaltenen Radikale. Der gewöhnliche Äther $O(C_2H_5)_2$ heisst daher wissenschaftlich Äthyläther.

Man gewinnt den Äther, indem man Alkohol mit konzentrierter Schwefelsäure destilliert. Vergleicht man die Gesamtformeln der beiden Stoffe, indem man die des Alkohols verdoppelt, $2C_2H_6O$ oder $C_4H_{12}O_2$ und $C_4H_{10}O$, so ergiebt sich, dass Äther um die Elemente des Wassers ärmer ist, als zwei Verbindungsgewichte des Alkohols; Äther lässt sich

daher als ein Anhydrid des Alkohols ansehen, und die Wirkung der Schwefelsäure auf den Alkohol bei der Ätherbildung als eine Wasserentziehung auffassen. Thatsächlich sind die Verhältnisse etwas verwickelter; doch kann hier nicht auf sie eingegangen werden.

Äther ist eine farblose Flüssigkeit, deren Siedepunkt bereits bei 34·6° liegt, und die einen leicht zu erkennenden süsslichen Geruch hat. Sie ist brennbar und verdampft an freier Luft wegen ihres grossen Dampfdruckes schnell und unter starker Abkühlung; das Gemenge von Ätherdampf und Luft ist explosiv. Auf den menschlichen Organismus wirkt Äther narkotisch, und er wird daher gebraucht, um bei medizinischen Eingriffen Bewusstlosigkeit und daher Schmerzlosigkeit hervorzurufen. Spritzt man feinzerteilten Äther auf einen Körperteil, so wird er durch die Verdunstungskälte bedeutend abgekühlt, und man kann so örtliche Unempfindlichkeit hervorrufen.

Äther löst viele Stoffe auf, z. B. Jod und Brom; auch Öle und Fette. Hierauf beruhen gleichfalls zahlreiche Anwendungen des Äthyläthers.

Ungesättigte Verbindungen. Während Methyl oder Methan minus ein Wasserstoff nicht für sich bestehen kann, giebt es Stoffe, die aus den gesättigten durch Verlust von zwei oder vier Wasserstoff entstanden sind. Sie sind fähig, diesen Wasserstoff unter bestimmten Umständen wieder aufzunehmen, und heissen deshalb ungesättigte Verbindungen.

Methan bildet indessen keine derartige Verbindung; erst vom Äthan ab treten sie auf. Der Kohlenwasserstoff, C_2H_4, der zwei Wasserstoff weniger enthält, als das Äthan, C_2H_6, heisst Äthylen, der um vier Wasserstoff ärmere, C_2H_2, Acetylen.

Äthylen ist ein farbloses Gas, dessen kritische Temperatur bei 10° liegt und das einen Bestandteil des gewöhnlichen Leuchtgases bildet. Es ist sehr wertvoll darin, da es mit stark leuchtender Flamme verbrennt und daher die Leuchtkraft des Gases wesentlich mit bedingt. Im reinen Zustande verbrennt es an der Luft mit etwas russender Flamme infolge seines verhältnismässig grossen Kohlenstoffgehaltes.

Man stellt das Äthylen am einfachsten aus Äthylalkohol dar, indem man diesen mit wasserentziehenden Mitteln (konzentrierte Schwefelsäure behandelt. Die Reaktionsgleichung ist $C_2H_6O = C_2H_4 + H_2O$. Durch Leiten über Wasser beseitigt man den grössten Teil der mitgenommenen Dämpfe des Alkohols und anderer Nebenprodukte der Reaktion.

Bringt man Äthylen mit Chlor oder Brom zusammen, so verbinden sich beide unmittelbar zu der Verbindung $C_2H_4Cl_2$, bez. $C_2H_4Br_2$. Dies sind gesättigte Verbindungen, Abkömmlinge des Äthans, C_2H_6, in denen zwei Wasserstoffe durch Chlor, bez. Brom ersetzt sind; die gleichen Stoffe lassen sich auch unmittelbar aus Äthan erhalten, wenn man dessen Wasserstoff durch Halogen ersetzt. Die entstehenden Verbindungen Äthylenchlorid und Äthylenbromid sind ölig aussehende Flüssigkeiten; wegen dieser Reaktion ist das Äthylen auch ölbildendes Gas genannt worden.

Acetylen ist ein farb- und geruchloses Gas, das in neuerer Zeit durch seine Anwendung für Beleuchtungszwecke eine sehr erhöhte Bedeutung gewonnen hat. Es hat die Zusammensetzung C_2H_2, enthält also vier Wasserstoff weniger, als Äthan, und kann sich entsprechend auch mit vier Verbindungsgewichten Chlor oder Brom zu den Verbindungen $C_2H_2Cl_4$, bez. $C_2H_2Br_4$ vereinigen, welche als Substitutionsprodukte des Äthans angesehen werden können. Von den beiden Reaktionen gelingt indessen nur die zweite glatt, da das Acetylen mit Chlor unter freiwilliger Explosion reagiert.

Man stellt jetzt Acetylen in grossen Mengen durch die Einwirkung des Wassers auf Calciumkarbid dar. Dieses ist ein Stoff, der durch die Wirkung der Kohle auf Kalk bei sehr hoher Temperatur (im elektrischen Ofen) entsteht und die Zusammensetzung CaC_2 hat; die Bildung des Acetylens erfolgt nach der Formel $CaC_2 + 2\,H_2O = Ca(OH)_2 + C_2H_2$.

An der Luft verbrennt Acetylen mit russender Flamme, die in eine weiss leuchtende übergeht, wenn man besondere Brenner anwendet, in denen ein recht dünner oder flacher Strahl des Gases unter reichlichem Luftzutritt verbrennen kann. Die Leuchtkraft dieser Flamme ist sehr gross, so dass Acetylen mit Vorteil zu Beleuchtungszwecken angewendet werden kann, namentlich dort, wo die Einfachheit des herstellenden Apparates in Betracht kommt. Letzterer besteht in einer Einrichtung ähnlich der S. 88 geschilderten, welche bezweckt, das Calciumkarbid mit dem zersetzenden Wasser nur in dem Masse in Berührung kommen zu lassen, als der Gasbedarf es erfordert.

Die grosse Leuchtkraft der Acetylenflamme rührt von der hohen Temperatur her, die sich in dieser Flamme ausbildet; letztere aber daher, dass Acetylen ein Stoff ist, der sich aus seinen Elementen unter starker Energieaufnahme gebildet hat, so dass dieser Energieüberschuss bei den weiteren Umwandlungen in Gestalt von Wärme frei wird. Die Verbrennungswärme des Acetylens beträgt nämlich 1297 J, während die des Kohlenstoffs und Wasserstoffs, die darin enthalten sind, nur 1012 J zusammen ausmacht. Der Unterschied von 285 J wird daher beim Verbrennen ausser der Verbrennungswärme der Elemente frei und daher rührt die hohe Temperatur.

Mit dieser Thatsache steht in Beziehung, dass Acetylen ein explosiver Stoff ist. Denkt man sich in einer grösseren Menge Acetylen an irgend einer Stelle einen Zerfall des Gases in seine Elemente hervorgerufen, so wird die Temperatur an der Reaktionsstelle erhöht, und kann die angrenzenden Acetylenmassen bis auf die Temperatur des schnellen Zerfalls bringen. Dieser Vorgang setzt sich weiter fort, und so zersetzt sich die ganze Menge des Gases plötzlich.

Versuche, die in solchem Sinne angestellt worden sind, wo man die Zersetzung durch elektrische Funken oder Zündpillen eingeleitet hat, haben folgendes ergeben. Acetylen, das unter gewöhnlichem Atmosphärendrucke steht, kann nicht zur vollständigen Explosion gebracht

werden. Durch die angegebenen Mittel werden zwar die zunächst betroffenen Mengen des Gases zersetzt, die Zersetzung pflanzt sich aber nicht fort.

Dies geschieht erst bei etwa 2 Atm. Druck. Von hier ab, und in um so höherem Masse, als der Druck steigt, wird das Acetylen ein explosiver Stoff, der sich mit grosser Heftigkeit zersetzt, wenn durch irgend einen Umstand die Zersetzung an einer Stelle beginnt. Die gleiche Eigenschaft zeigt das flüssige Acetylen. Da die kritische Temperatur dieses Gases bei 37°, sein kritischer Druck bei 68 Atm. liegt, so ist die Verflüssigung leicht auszuführen. Sie ist ohne erhebliche Gefahr, wenn man sie bei sehr niedriger Temperatur durchführt, wo nur unerhebliche Drucke anzuwenden sind, wird aber bei höherer Temperatur und entsprechendem Druck im Grossen eine sehr gefährliche Operation, die verschiedene Opfer gefordert hat.

Mit der starken Energieaufnahme des Acetylens gegenüber den Elementen hängt zusammen (S. 335), dass es sich bei sehr hoher Temperatur aus diesen bildet. Wenn man z. B. einen elektrischen Strom

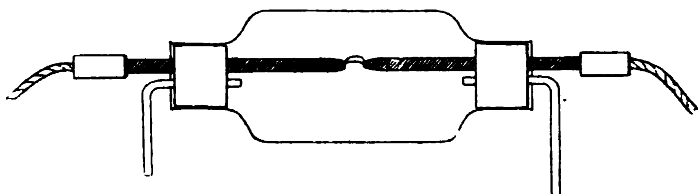


Fig. 99.

zwischen zwei Kohlepolen in einen Raum übergehen lässt, in welchem sich Wasserstoff befindet (Fig. 99), so verbindet sich dieser mit dem Kohlenstoff, und es bildet sich Acetylen.

Der Nachweis des Acetylens beruht auf seiner Fähigkeit, mit einer Lösung eines einwertigen Kupfersalzes oder eines Silbersalzes in überschüssigem Ammoniak Niederschläge zu bilden, welche die Kohlenstoffverbindungen oder Karbide der betreffenden Metalle sind. Der Silberniederschlag ist weiss, der Kupferniederschlag rot. Beide explodieren im trockenen Zustande heftig, und geben bei der Behandlung mit Säuren das Acetylen wieder ab.

Leuchtgas. Das für Leucht- und Heizzwecke benutzte gasförmige Brennmaterial, das unter dem Namen Leuchtgas eine so ausgedehnte Verwendung findet, wird durch trockene Destillation wasserstoffreicher Steinkohle gewonnen. Die Steinkohlen werden in röhrenförmigen Retorten erhitzt, wobei der Wasserstoff mit einem Teil des Kohlenstoffs in flüchtige Verbindungen übergeht; der Kohlenstoff und die Asche der Steinkohlen bleiben zurück und bilden die Koke, die als Brennmaterial geschätzt ist.

Die flüchtigen Produkte sind ein sehr mannigfaltig zusammengesetztes Gemenge, das durch seine verschiedene Flüchtigkeit zunächst in drei Hauptanteile geschieden wird. Als schwerer flüchtige Anteile scheidet sich zunächst das Gaswasser und der Gasteer ab. Beide sind nicht ineinander löslich und können daher mechanisch getrennt werden. Das Gaswasser ist wesentlich eine wässerige Lösung von Ammoniumkarbonat und anderen Ammoniaksalzen; es wird auf Ammoniak verarbeitet, indem man es unter Zusatz von Kalk destilliert und das entweichende Ammoniak mit Schwefelsäure in Ammoniumsulfat verwandelt.

Der Gasteer ist ein Gemenge von Kohlenwasserstoffen und deren Abkömmlingen. Er dient als Quelle für die Gewinnung von Benzol, Naphthalin und Anthracen, Kohlenwasserstoffen, die für die Herstellung künstlicher Farbstoffe und Medikamente von grösster Bedeutung sind, ferner zur Gewinnung von Phenol (Karbolsäure) und deren Verwandten, die zu Desinfektionszwecken und für die Herstellung rauchlosen Schiesspulvers Verwendung finden. Noch zahlreiche andere Stoffe sind im Gasteer vorhanden, die als Rohstoffe verwendet werden, so dass er als der wichtigste Ausgangsstoff für die chemische Industrie der organischen Verbindungen bezeichnet werden kann.

Die Verarbeitung des Gasteers geschieht gleichfalls wesentlich durch gebrochene Destillation, unter Zuhilfenahme von Kalk und Schwefelsäure. Die Einzelheiten hierüber gehören der chemischen Technologie der organischen Verbindungen an.

Das gleichzeitig entwickelte Gas wird durch Abkühlen und Waschen vom Teer befreit und durch Leiten über ein Gemenge von Kalk und Eisenoxyd von seinem Gehalt an Schwefelverbindungen befreit, welche bei der Verwendung des Gases in bewohnten Räumen durch die Bildung von Schwefeldioxyd schädlich wirken würden; es wird dann in grossen Gassammlern für die Überleitung in das Röhrennetz zum Einzelverbrauch aufbewahrt.

Das Leuchtgas hat je nach dem Ausgangsmaterial ziemlich verschiedene Zusammensetzung. Seine Hauptbestandteile sind Wasserstoff, Methan, Kohlenoxyd und einige kohlenstoffreichere Kohlenwasserstoffe, insbesondere Äthylen, Benzol und Naphthalin. Die beiden letzteren sind bei gewöhnlicher Temperatur flüssig, bez. fest; sie können sich dem Gase daher nur gemäss ihrem Dampfdrucke beimischen und scheiden sich wieder aus, wenn das Gas einigermassen beträchtliche Abkühlung erfährt.

*Um eine Vorstellung von der Zusammensetzung des gewöhnlichen Leuchtgases zu geben, sei die nachstehende Analyse angeführt, welche Raumteile der Gemenganteile angiebt:

Wasserstoff	49·6
Methan	29·8
Kohlenoxyd	9·6
Kohlenwasserstoffe	5·0

Kohlendioxyd	2·7
Stickstoff	2·6
Benzoldampf	0·7.

Die „Kohlenwasserstoffe" bestehen grösstenteils aus Äthylen.

Das Steinkohlengas wurde anfänglich wesentlich für Beleuchtungszwecke hergestellt und man hat deshalb das Hauptaugenmerk auf die Gewinnung eines an Äthylen und anderen „schweren Kohlenwasserstoffen" reichen Gases gerichtet. Solches lässt sich nur aus gewissen teuren Kohlenarten erhalten und dadurch ist auch das Produkt, das Leuchtgas, entsprechend teuer. Inzwischen hat sich die grosse Bequemlichkeit des Gases für Heizzwecke und den Betrieb von Arbeitsmaschinen (Gasmotoren) herausgestellt; für diese Anwendungen ist aber ein stark leuchtendes Gas eher lästig als nützlich. Da inzwischen auch Mittel gefunden worden sind, aus schwach leuchtendem Gas eine sehr erhebliche Lichtentwickelung (Gasglühlicht) zu gewinnen, so kann es nur eine Frage kurzer Zeit sein, dass die Leuchtgasfabriken beginnen, vorwiegend ein Gas mit grosser Heizwirkung, ohne Rücksicht auf Leuchtkraft, zu fabrizieren, welches viel billiger hergestellt werden kann, als das gegenwärtige Leuchtgas.

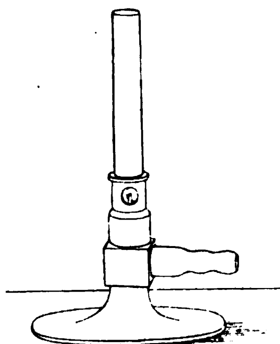


Fig. 100.

* Ein schwach leuchtendes Gas kann dadurch zu starkem Leuchten gebracht werden, dass man in ihm (am besten unmittelbar vor dem Gebrauch) eine kleine Menge von Dämpfen zusammengesetzter Kohlenwasserstoffe (Benzol oder Naphthalin) zusetzt. Solches „karburiertes" Gas wird bereits vielfach benutzt; man braucht das Gas nur durch ein Gefäss zu leiten, in dem sich die genannten Stoffe befinden; bei mittlerer Zimmertemperatur ist ihr Dampfdruck gross genug, um eine genügende Karburierung zu bewirken.

* Ein anderes, noch viel ausgiebigeres Mittel besteht in der Anwendung von Glühkörpern aus festen Stoffen, die man in einer möglichst heissen Flamme zum Glühen bringt. Die Einzelheiten hierüber werden an späterer Stelle (vgl. Thorium) mitgeteilt werden.

Im Laboratorium dient Leuchtgas in ausgedehntestem Umfange als Heizmaterial. Den dazu dienenden Brenner hat R. Bunsen 1855 erfunden, er besteht, Fig. 100, aus einer auf einem eisernen Fuss befestigten Spitze, aus der das Gas in eine senkrecht stehende weitere Röhre strömt, welche in der Nähe der Spitze mit seitlichen Zuglöchern versehen ist. In der Röhre mischt sich das Leuchtgas mit Luft und das Gemisch verbrennt an der Röhrenöffnung mit einer heissen und wenig leuchtenden Flamme, die an hineingebrachte kalte Gegenstände

keinen Russ absetzt. Dies beruht darauf, dass durch die Zuglöcher sich das Gas mit soviel Luft vermischt, als für die Oxydation des Wasserstoffs und die Überführung des vorhandenen Kohlenstoffs in Kohlenoxyd erforderlich ist.

Nach dem Prinzip des Bunsenbrenners sind seitdem zahlreiche andere Brennerformen hergestellt worden, welche verschiedenen Zwecken angepasst worden sind. Fig. 101 zeigt die Konstruktion eines Flachbrenners zum Erhitzen grösserer Gefässe.

Das aus dem Brenner strömende Gemenge von Gas und Luft ist explosiv; doch ist seine Ausströmungsgeschwindigkeit gewöhnlich so gross, dass die Verbrennung sich rückwärts langsamer fortpflanzt, als das Gas sich vorwärts bewegt. Vermindert man den Gasfluss unter ein bestimmtes

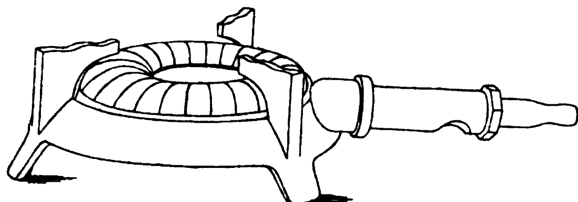


Fig. 101.

Mass, so kehrt sich das Verhältnis um, und der Brenner „schlägt zurück“. Um dies zu vermeiden, muss man gleichzeitig den Luftzutritt vermindern, und es giebt Brennerkonstruktionen, die dies selbstthätig ausführen.

Die Flamme eines Bunsenbrenners besteht aus zwei Teilen, einem inneren, grünen Kegelmantel und einer äusseren, blauen Hülle. Im Kegelmantel findet wesentlich die Verbrennung des Wasserstoffs und die des Kohlenstoffs bis zum Kohlenoxyd statt; in der äusseren Hülle wird die Verbrennung bis zum Kohlendioxyd vervollständigt. Deshalb wirkt der Kegelmantel reduzierend auf hineingebrachte Stoffe, während im äusseren Rand der Hülle ein Überschuss von Sauerstoff vorhanden ist. Man bedient sich dieser Unterschiede für die Zwecke der chemischen Analyse.

Oxalsäure. Durch Oxydation vieler Kohlenstoffverbindungen entsteht eine Säure von der Zusammensetzung $H_2C_2O_4$, welche wegen ihrer vielfachen Bedeutung hier noch erwähnt werden soll. Sie heisst Oxalsäure, und da ihre beiden Wasserstoffe durch Metalle vertretbar sind, ist sie eine zweibasische Säure.

Oxalsäure ist ein weisser krystallinischer Stoff, der in Wasser leicht mit stark saurer Reaktion löslich ist und sich als eine mittelstarke Säure erweist. Die gewöhnliche krystallisierte Oxalsäure enthält Krystallwasser und ist nach der Formel $H_2C_2O_4 + 2H_2O$ zusammengesetzt. Sie bildet mit den Basen zwei Reihen von Salzen, saure und neutrale, von denen die meisten in Wasser schwer löslich sind. Unter ihnen ist das saure Kaliumsalz und das neutrale Calciumsalz besonders wichtig.

Das erste von der Zusammensetzung KHC_2O_4 kommt in vielen sauer schmeckenden Pflanzen vor und kann aus dem ausgepressten Safte derselben durch Eindampfen krystallisiert erhalten werden. Zu seiner Herstellung diente früher vorwiegend der Sauerklee, Oxalis, und von daher stammt sowohl der Name Oxalsäure, wie auch der weniger gebräuchliche deutsche Kleesäure; ebenso heisst das saure Kaliumsalz Kleesalz.

Das neutrale Calciumsalz CaC_2O_4 ist ein in Wasser sehr schwer lösliches Salz. Es kommt in fast allen Pflanzen vor, wo es sich in den Zellen in sehr charakteristischen wasserhaltigen Krystallen vorfindet, welche wie Briefumschläge aussehen. In der analytischen Chemie ist dies Salz insofern von Bedeutung, als es die Form darstellt, in welcher die Calciumverbindungen qualitativ erkannt und quantitativ bestimmt werden. Hierfür dient meist das Ammoniumsalz der Oxalsäure als Reagens.

Beim Erhitzen zerfällt die Oxalsäure zuerst in Ameisensäure und Kohlendioxyd: $H_2C_2O_4 = HCOOH + CO_2$, doch kann man diesen Zerfall nur bei grosser Vorsicht oder unter Mitwirkung geeigneter Katalysatoren bewerkstelligen. Erhitzt man stärker, so zerfällt auch die Ameisensäure und man erhält Kohlendioxyd, Kohlenoxyd und Wasser: $H_2C_2O_4 = CO_2 + CO + H_2O$. Die Salze der Oxalsäure gehen unter Entweichen von Kohlenoxyd in der Hitze in Karbonate über, die gegebenenfalls noch weiter zerfallen, z. B. $CaC_2O_4 = CaCO_3 + CO = CaO + CO_2 + CO$.

Die Oxalsäure zerfällt ferner in Kohlenoxyd und Kohlendioxyd, wenn man sie mit wasserentziehenden Mitteln, wie konzentrierte Schwefelsäure behandelt. Man bedient sich dieser Reaktion zu einer bequemen Darstellung des Kohlenoxyds, indem man Oxalsäure oder ein Salz derselben mit konzentrierter Schwefelsäure erwärmt und die entweichenden Gase durch eine Waschflasche mit Natronlösung leitet. Das Kohlendioxyd wird von dieser aufgenommen und man erhält reines Kohlenoxyd.

Gegen Oxydationsmittel ist die Oxalsäure ziemlich empfindlich und wird leicht von ihnen zu Kohlensäure oxydiert: $H_2C_2O_4 + O = 2CO_2 + H_2O$. Man macht von dieser Reaktion gleichfalls Anwendung in der analytischen Chemie, und es wird sich daher später Anlass finden, auf sie zurückzukommen.

Schwefelkohlenstoff. Durch Erhitzen von Kohle in einem Strome von Schwefeldampf entsteht eine Verbindung beider Elemente. Sie ist nach der Formel CS_2 zusammengesetzt, denn ihre Dampfdichte ist 76 und die Analyse zeigt 64 Schwefel auf 12 Kohlenstoff.

Schwefelkohlenstoff ist eine farblose Flüssigkeit, deren Dichte etwa 1.3 beträgt und die bei 47° siedet. Im reinen Zustande ist sie fast geruchlos; der gewöhnliche Schwefelkohlenstoff ist durch den Gehalt an anderen Schwefelverbindungen meist ziemlich übelriechend. Durch Schütteln mit metallischem Quecksilber und darauffolgendes Destillieren kann man ihn reinigen.

Schwefelkohlenstoff bricht und zerstreut das Licht sehr stark; seine Brechungskoëffizienten (bei 17°) für die wichtigsten Strahlen sind:

	A	B	C	D
Wellenlänge	7604	6867	6562	5890
Brechungskoëffizient	1·61136	1·61756	1·62086	1·63034

	E	F	G	H
Wellenlänge	5270	4861	4308	3968×10^{-8} cm
Brechungskoëffizient	1·64320	1·65529	1·67975	1·70277

Man hat deshalb oft versucht, ihn zu optischen Apparaten, z. B. für Prismen in Spektralapparaten zu verwenden. Dies ist indessen nicht gelungen, da die grosse Wärmeausdehnung sehr leicht Störungen bewirkt; auch ist der Schwefelkohlenstoff einigermassen lichtempfindlich und ändert bei dauernder Belichtung seine Eigenschaften unter Zersetzung.

Für viele Stoffe ist Schwefelkohlenstoff ein gutes Lösungsmittel; in solcher Eigenschaft haben wir ihn beim Schwefel und Jod kennen gelernt. Auch Fette und Harze löst er leicht, worauf mancherlei technische Anwendungen beruhen.

Vermöge seiner Zusammensetzung aus zwei brennbaren Elementen ist Schwefelkohlenstoff entzündlich und verbrennt an der Luft unter Bildung einer blauen Flamme zu Schwefeldioxyd und Kohlendioxyd. Seine Entzündungstemperatur liegt sehr niedrig, so dass sich Schwefelkohlenstoffdampf unter Umständen entzündet, unter denen andere brennbare Stoffe noch lange nicht Feuer fangen. Man muss daher bei der Anwendung dieser Verbindung entsprechende Vorsicht beobachten.

Mit Stickoxydul gemischt verbrennt Schwefelkohlenstoff unter Bildung einer an ultravioletten und violetten Strahlen besonders reichen Flamme, die deshalb unter Umständen zu photochemischen Zwecken Anwendung findet. Doch bildet das dabei entstehende Schwefeldioxyd ein erhebliches Hindernis für den allgemeinen Gebrauch.

Schwefelkohlenstoff entsteht aus seinen Elementen unter Energieaufnahme von — 120 J. Seine Verbrennungswärme beträgt 1320 J, während die der Elemente nur 1200 J ist. Unter ganz besonderen Umständen kann man es daher auch zu explosiver Zersetzung bringen, doch gelingt dies nur schwierig, und für gewöhnlich zeigt er durchaus keine explosiven Eigenschaften.

Von Schwefelkohlenstoff besteht ein Säureabkömmling, der sich zu diesem ebenso verhält, wie die Kohlensäure zum Kohlendioxyd. Nur ist diese Säure nicht aus Schwefelkohlenstoff plus Wasser zusammengesetzt, sondern aus Schwefelkohlenstoff plus Schwefelwasserstoff und hat daher die Zusammensetzung H_2CS_3.

Es wird an diesem Beispiele ersichtlich, dass es ausser den Sauerstoffsäuren noch andere Säuren giebt, die den ersten ähnlich zusammengesetzt sind, nur dass in ihnen Schwefel an Stelle des Sauerstoffs der anderen Säuren enthalten ist. Sie heissen Thiosäuren und eine solche Säure ist die hier vorliegende Thiokohlensäure, wie aus der Nebeneinanderstellung der entsprechenden Formeln hervorgeht.

Anhydrid	CO_2	CS_2
Säure	H_2CO_3	H_2CS_3
Natriumsalz	Na_2CO_3	Na_2CS_3.

Man erhält das Natriumsalz, wenn man Schwefelkohlenstoff in Schwefelnatrium auflöst, gemäss der Formel $CS_2 + Na_2S = Na_2CS_3$. Aus der Lösung dieses Salzes kann man durch Zusatz einer Säure die Thiokohlensäure ausfällen. Im Gegensatze zur Kohlensäure zersetzt sie sich nur langsam, so dass sie sich in Gestalt einer öligen, in Wasser nur wenig löslichen Flüssigkeit ausscheidet. Diese ist indessen nicht beständig, sondern zerfällt langsam in Schwefelkohlenstoff und Schwefelwasserstoff: $H_2CS_3 = H_2S + CS_2$.

Die Thiokarbonate haben eine gewisse Bedeutung dadurch erlangt, dass Schwefelkohlenstoff sich als ein Mittel gegen die Reblaus erwiesen hat. Während der Schwefelkohlenstoff selbst so flüchtig ist, dass man ihn nicht für diesen Zweck anwenden kann, eignen sich die Thiokarbonate dazu. Unter dem Einflusse des in der Luft und im Boden vorhandenen Kohlendioxyds gehen sie in Karbonate unter Abspaltung von Schwefelkohlenstoff und Schwefelwasserstoff über: $Na_2CS_3 + CO_2 + H_2O = Na_2CO_3 + H_2S + CS_2$. Der Vorgang erfolgt langsam, aber doch schnell genug, dass die in jedem Augenblicke vorhandene Menge Schwefelkohlenstoff ausreicht, um die gewünschte Wirkung auszuüben.

Kohlenoxysulfid. Unter verschiedenen Umständen (am leichtesten bei der Zersetzung der Rhodansalze, s. w. u., mit Schwefelsäure) bildet sich eine Verbindung COS, welche als eine Mittelstufe zwischen dem Kohlendioxyd und dem Schwefelkohlenstoff aufgefasst werden kann. Es ist ein Gas, das vom Wasser leicht aufgenommen wird, und sich damit langsam zu Kohlensäure und Schwefelwasserstoff umsetzt: $COS + 2H_2O = H_2CO_3 + H_2S$. Durch Zusatz einer Base wird der Vorgang sehr beschleunigt, indem sich die Salze der beiden Säuren bilden.

Kohlenoxysulfid riecht dem Schwefelwasserstoff etwas ähnlich und verbrennt leicht an der Luft mit blauer Schwefelflamme zu Kohlendioxyd und Schwefeldioxyd.

Cyan. Wenn man Kohle und Stickstoff sehr hohen Temperaturen aussetzt, wie sie z. B. im elektrischen Bogenlicht (Fig. 99, S. 416) bestehen, so verbinden sich beide Elemente zu einem Gase, welches gemäss seiner Zusammensetzung und der Dichte 52 die Formel C_2N_2 hat. Wegen der seit langer Zeit bekannten blauen Verbindungen, die es mit dem Eisen bildet, hat es den Namen Cyan (Blaustoff) erhalten.

Cyan ist ein farbloses Gas von eigentümlichem Geruche und giftiger Wirkung auf den Organismus. Seine kritische Temperatur ist 124°, sein kritischer Druck 62 Atm. In seiner Löslichkeit in Wasser nähert es sich dem Kohlendioxyd, mit dem es bezüglich seiner Dichte (52 gegen 44) auch nahe kommt.

An der Luft lässt sich das Cyan entzünden und verbrennt mit einer charakteristischen, rotviolett gefärbten Flamme zu Kohlendioxyd

und Stickstoff. Es entwickelt dabei eine bedeutende Wärmemenge, die mehr beträgt, als von der entsprechenden Menge Kohle hergegeben würde. Cyan gehört deshalb gleichfalls zu den unter Energieaufnahme entstehenden Verbindungen, deren freiwillige Bildung bei sehr hohen Temperaturen erfolgt. So entsteht es denn auch bei allen Gelegenheiten, wo Kohlenstoff und Stickstoff bei hoher Temperatur zusammentreffen, z. B. im Hochofen bei der Darstellung des Eisens. Die Verbrennungswärme des Cyans ist 1087 J, während die von zwei Kohlenstoff 812 J beträgt; bei der Bildung des Gases werden also 275 J aufgenommen.

In seinen chemischen Verhältnissen schliesst sich das Cyan den Halogenen an und bildet eine ganze Reihe von Verbindungen, in denen die Gruppe CN sich ebenso verhält, wie Chlor oder Jod.

Zunächst ist die Wasserstoffverbindung HCN, Cyanwasserstoffsäure oder Blausäure zu nennen. Man gewinnt diese Verbindung aus den Cyanmetallen durch Zersetzung mit einer anderen Säure ebenso, wie man Salzsäure aus Kochsalz gewinnt; die Cyanmetalle ihrerseits entstehen, wenn man Kohlenstoff, Stickstoff und die betreffenden Metalle, bez. ihre Karbonate in hoher Temperatur aufeinander wirken lässt. Die hier auftretenden Verhältnisse werden später bei den Metallen genauer dargelegt werden.

Zur Abscheidung der Cyanwasserstoffsäure aus ihren Salzen bedarf es keiner starken Säure, denn Cyanwasserstoff steht an der äussersten Grenze der schwachen Säuren. Die wässerige Lösung zeigt kaum saure Reaktion, und durch so schwache Säuren, wie Kohlensäure, lassen sich die gelösten Cyanmetalle bereits zersetzen. Infolgedessen riechen solche Cyanmetalle an der (kohlensäurehaltigen) Luft nach Blausäure, und die wässerigen Lösungen sind teilweise hydrolytisch gespalten und reagieren basisch (S. 254).

Im reinen Zustande ist die Cyanwasserstoffsäure eine farblose Flüssigkeit, die bei 27° siedet und bei —15° erstarrt. Sie ist eine höchst giftige Verbindung, welche schon in kleinen Mengen mit grosser Schnelligkeit tödlich wirkt. Die Ursache ihrer Giftigkeit liegt wahrscheinlich darin, dass sie ein verzögernder Katalysator für viele physiologisch sehr wichtige Vorgänge, insbesondere die Oxydationen im Organismus ist.

Schon kleine Mengen Blausäure verraten sich durch ihren Geruch, der an den der bitteren Mandeln erinnert. Dies hängt so zusammen, dass in den bitteren Mandeln ein Stoff, Amygdalin, vorhanden ist, der unter dem Einflusse eines gleichfalls anwesenden Katalysators oder Ferments in Blausäure, Zucker und ein flüchtiges Öl, Bittermandelöl, zerfällt. Bittere Mandeln riechen daher, wenn durch Zertrümmerung der Zellen beide Stoffe in Berührung miteinander kommen, nach Blausäure.

Während die wässerige Lösung der Blausäure überaus wenig Ionen enthält, sind die löslichen Metallverbindungen des Cyans, die entsprechend den Chloriden durch die Einwirkung der Cyanwasserstoffsäure auf die Oxyde oder Hydroxyde der Metalle erhalten werden können, wie

gewöhnlich in ihre Ionen zerfallen. So enthält die Lösung eines der bekanntesten Cyanmetalle, des Cyankaliums, KCN, die Ionen K˙ und CN'. Das Ion CN' hat viele Ähnlichkeit mit den Ionen der Halogene, insbesondere giebt es auch mit Silberion eine schwerlösliche Verbindung, die in Gestalt eines weissen, dem Chlorsilber sehr ähnlichen Niederschlages ausfällt, wenn man in einer Lösung Cyan- und Silberion, z. B. Cyankalium und Silbernitrat zusammenbringt.

* Um Cyanverbindungen zu erkennen, bedient man sich verschiedener sehr empfindlicher Reaktionen, die hier kurz erwähnt werden mögen, wenn auch ihre Theorie erst später gegeben werden kann. Man erwärmt die zu prüfende Flüssigkeit, nachdem man sie durch Zusatz von Natron oder Kali basisch gemacht hat, mit etwas von einem Eisensalz und setzt dann Salzsäure zu. Ist Cyanion vorhanden gewesen, so erhält man einen dunkelblauen Niederschlag, bei sehr kleinen Mengen eine blaue, bez. grünblaue Färbung. Es entsteht hierbei die blaue Eisenverbindung, welche der Gruppe ihren Namen gegeben hat.

* Oder man dampft die Flüssigkeit unter Zusatz von gelbem Schwefelammonium zur Trockne, nimmt mit einem Tropfen Wasser auf und setzt etwas Eisenchlorid hinzu. War Cyanion anwesend, so entsteht eine blutrote Färbung. Diese beruht auf der Bildung des Schwefelcyanions mittels des Schwefels aus dem Schwefelammonium, welches die erwähnte Reaktion mit Eisenchlorid giebt. Bei den nicht seltenen Vergiftungen mit Blausäure, bez. Cyaniden ist die Kenntnis dieser Nachweise von praktischer Wichtigkeit.

Beziehung der Cyanverbindungen zu den Ammoniakabkömmlingen der Kohlenstoffverbindungen. Wenn man Cyanwasserstoffsäure mit starker Salzsäure vermischt, so findet eine Reaktion statt und es entsteht Chlorammonium und Ameisensäure. Man kann die Reaktion wesentlich als eine Wasseraufnahme auffassen: Blausäure und Wasser geben Ameisensäure und Ammoniak nach $HCN + 2H_2O = HCOOH + NH_3$.

Diese Reaktion erinnert an den Übergang der Amide in die Ammoniaksalze der entsprechenden Säuren (S. 350), doch unterscheidet sie sich von jenen dadurch, dass zwei Wasser statt einem aufgenommen werden. Es giebt also in geeigneten Fällen zwei Stufen der Entwässerung der Ammoniaksalze; die erste ergiebt das Amid, die zweite eine andere Verbindung, für welche der allgemeine Name Nitril üblich geworden ist. Im vorliegenden Falle haben wir

Ameisensaures Ammonium:	$HCOO.NH_4$
Amid der Ameisensäure oder Formamid:	$HCO.NH_2$
Nitril der Ameisensäure oder Blausäure:	HCN.

In der That kann man durch die Einwirkung stark wasserentziehender Mittel aus Ammoniumformiat Blausäure erhalten.

Eine ähnliche Stufenreihe lässt das Cyan selbst als das Nitril der Oxalsäure erkennen.

Oxalsaures Ammonium:	$C_2O_4(NH_4)_2$
Amid der Oxalsäure oder Oxamid:	$C_2O_2(NH_2)_2$
Nitril der Oxalsäure oder Cyan:	C_2N_2.

Auch hier lässt sich sowohl durch Wasserentziehung die Reihe von oben nach unten, wie durch Wasseraufnahme die Reihe von unten nach oben durchlaufen.

Die weitere Ausführung dieser Andeutungen gehört in die organische Chemie.

Cyansäure. Von Sauerstoffsäuren des Cyans, die der unterchlorigen Säure bis zur Überchlorsäure entsprechen sollten, ist nur das erste Glied bekannt. Es müsste nach der Analogie untercyanige Säure heissen, da seine Zusammensetzung durch die Formel HOCN dargestellt wird; weil aber keine andere Sauerstoffverbindung bekannt ist, so nennt man sie Cyansäure.

Cyansäure ist eine sehr unbeständige Verbindung. Man erhält sie durch Erhitzen einer anderen Verbindung, Cyanursäure, welche die gleiche Zusammensetzung, aber das dreifache Normalgewicht hat, $H_3O_3C_3N_3$. Aus dem Dampfe dieses Stoffes scheidet sich, gemäss dem Gesetze von der Bevorzugung der unbeständigen Formen, statt der beständigen Cyanursäure die unbeständige Cyansäure, HOCN, ab. Man muss indessen die Verdichtung dieser Verbindung bei möglichst niedriger Temperatur vornehmen, denn bei gelinder Erwärmung wandelt sich die Cyansäure unter starker Wärmeentwickelung, zuweilen mit explosiver Heftigkeit, in beständigere Formen (deren es mehrere giebt) um. Sie ist eine farblose Flüssigkeit von starkem, an Essigsäure erinnernden Geruche.

Auch in wässeriger Lösung ist die Cyansäure nicht beständig, da sie sehr schnell unter Wasseraufnahme in saures Ammoniumkarbonat übergeht. Der Vorgang wird durch folgende Gleichung dargestellt: $HOCN + 2\,H_2O = (NH_4)HCO_3$. Deshalb braust eine Lösung eines Cyanats beim Ansäuern auf und entwickelt Kohlendioxyd, als wenn ein Karbonat vorhanden wäre; in der Flüssigkeit findet sich hernach ein Ammoniaksalz.

Während die freie Cyansäure sehr unbeständig ist, sind die Cyanate meist recht beständige Verbindungen. Insbesondere bilden sie sich sehr leicht aus den Cyaniden, wenn man diese oxydierenden Wirkungen aussetzt. Dadurch ist geschmolzenes Cyankalium ein kräftiges Reduktionsmittel, welches verschiedenen Metalloxyden den Sauerstoff entzieht und sie in Metalle verwandelt. Besonders leicht lässt sich diese Reduktion beim Bleioxyd und beim Wismutoxyd zeigen; die Metalle schmelzen unter dem flüssigen Salz zu Tropfen zusammen, die blank wie Quecksilber aussehen. Man bedient sich der gleichen Reaktion, um Cyanate, insbesondere Kaliumcyanat aus dem entsprechenden Cyanid zu erzeugen; als sauerstoffhaltiges Oxyd dient meist Braunstein (S. 57).

Eine besonders interessante Reaktion der Cyansäure ist die Umlagerung, welche ihr Ammoniumsalz erfährt, und welche zu der Synthese des Harnstoffes (S. 402) geführt hat.

Ammoniumcyanat hat die Formel NH_4OCN und enthält dieselben Elemente in gleichem Verhältnis, wie der Harnstoff, denn beide haben die Bruttoformel CH_4N_2O. Versucht man aber Ammoniumcyanat herzustellen, so erhält man an seiner Stelle Harnstoff. Es ist inzwischen erwiesen, dass es das wirkliche Ammoniumcyanat mit den zu erwartenden Eigenschaften dieses Salzes giebt; es ist aber sehr unbeständig und wandelt sich schnell in die isomere Verbindung Harnstoff um.

Dieser Vorgang erfolgt alsbald, sowie in wässeriger Lösung die Ionen OCN' und $NH_4^{\cdot}$ zusammentreffen. Es genügt, irgend ein Cyanat, z. B. Kaliumcyanat, und ein Ammoniumsalz, z. B. Ammoniumsulfat, in wässeriger Lösung zusammenzumischen und die Lösung einzudampfen, um im Rückstande Kaliumsulfat und Harnstoff zu haben, die man durch Alkohol leicht trennen kann.

Schwefelcyan. Schmilzt man Cyankalium oder ein anderes Cyanid mit Schwefel oder einer Schwefelverbindung, oder kocht auch nur die Lösung eines dieser Salze mit Schwefel, so wird dieser aufgenommen, und man erhält aus der Lösung ein Salz von der Zusammensetzung MSCN, also beim Cyankalium KSCN. Man nennt die Verbindung, welche mit Eisensalzen eine sehr ausgeprägte blut- oder braunrote Färbung giebt, Rhodankalium; sie ist das Kaliumsalz einer entsprechenden Rhodanwasserstoffsäure, HSCN, und seine Lösung enthält neben Kaliumion das Rhodanion SCN'.

Die Zusammensetzung dieser Verbindungen ist ähnlich der der Cyansäureverbindungen, nur dass an Stelle des Sauerstoffs Schwefel vorhanden ist. Von der Cyansäure unterscheidet sich die Thiocyansäure oder Rhodanwasserstoffsäure durch eine sehr viel grössere Beständigkeit.

Man kann aus dem Baryumsalz durch Fällen mit Schwefelsäure (S. 299) eine wässerige Lösung der Rhodanwasserstoffsäure herstellen, die eine sehr saure Flüssigkeit ist, deren Säureeigenschaften denen der Salzsäure nicht wesentlich nachstehen. Im reinen Zustande ist Rhodanwasserstoff unbekannt; beim Versuche seiner Darstellung findet eine weitergehende Zersetzung statt, bei welcher Kohlenoxysulfid, COS, entsteht (S. 422). Die Bildung dieser Verbindung erfolgt unmittelbar durch Abspaltung von Ammoniak unter Mitwirkung des Wassers und kann durch die Gleichung $HSCN + H_2O = COS + NH_3$ dargestellt werden. Die Spaltung tritt ein, wenn man Rhodankalium mit Schwefelsäure von mittlerer Stärke erwärmt.

Das Rhodanion SCN' schliesst sich dem Cyanion bezüglich seiner Ähnlichkeit mit den Halogenen durchaus an; es giebt gleichfalls mit Silberion einen weissen Niederschlag, der dem Ansehen nach vom Chlorsilber oder Cyansilber nicht zu unterscheiden ist.

Dagegen ist ein dem gasförmigen Cyan entsprechendes Schwefelcyan oder Rhodan nicht bekannt. Zwar giebt es Stoffe, welche die Zusammensetzung SCN haben; sie sind aber sicher polymere Verbindungen von der Formel $(SCN)_n$, wo n wahrscheinlich eine Zahl grösser als Drei ist. Sie gehören daher in eine ganz andere Gruppe von Stoffen, die in der organischen Chemie abgehandelt zu werden pflegen.

Siebzehntes Kapitel.

Silicium.

Das Silicium steht zum Kohlenstoff in demselben Verhältnis, wie Schwefel zum Sauerstoff. Beide Elemente sind vielfach ähnlich, unterscheiden sich aber mehr voneinander, als z. B. Chlor, Brom und Jod.

Silicium kommt wie der Kohlenstoff in mehreren Formen vor, unter denen eine amorphe und eine krystallinische genau bekannt sind. Man erhält amorphes Silicium, wenn man dessen Chlor- oder Fluorverbindung über erhitztes Kalium leitet; das Metall verbindet sich mit dem Halogen und das Silicium wird frei. Durch Auswaschen mit Wasser wird das entstandene lösliche Kaliumsalz entfernt; Silicium bleibt als grünlichbraunes Pulver zurück. Dieses ist amorph und hat Neigung, in den kolloidalen Zustand überzugehen; ist daher das Auswaschen des Kaliumsalzes bis zu einem bestimmten Punkte geführt worden, so schlämmt sich das Silicium auf und fängt an, durch das Filter zu gehen.

Leichter erhält man amorphes Silicium, wenn man dessen Sauerstoffverbindung, feingepulverten Quarz, mit Magnesiumpulver erhitzt. Das Magnesium verbindet sich mit dem Sauerstoff des Siliciumdioxyds zu Magnesiumoxyd und Silicium wird abgeschieden. Durch Ausziehen des Produkts mit verdünnter Säure, in der sich das Magnesiumoxyd löst, das Silicium aber nicht, kann man letzteres rein erhalten.

Bei hoher Temperatur schmilzt Silicium und erstarrt dann zu einer grauen, metallisch glänzenden Masse von krystallisiertem Silicium. Setzt man ein Metall wie Zink zu, so wird die Krystallisation sehr erleichtert; das Zink lässt sich durch Behandeln des Produkts mit verdünnten Säuren entfernen.

Das amorphe Silicium lässt sich an der Luft entzünden, verbrennt aber sehr unvollständig, da das entstehende nichtflüchtige Siliciumdioxyd die weitere Verbrennung verhindert. Krystallinisches Silicium ändert sich an der Luft auch in der Glühhitze nicht merklich. In Natron ist Silicium beim Kochen löslich, indem es Sauerstoff aus dem Wasser aufnimmt, und in eine Säure, die Kieselsäure, oder vielmehr ihr Natriumsalz übergeht. Der Wasserstoff des Wassers entweicht gasförmig.

Das Verbindungsgewicht des Siliciums ist durch die Analyse seiner Halogenverbindungen bestimmt worden und beträgt Si = 28·4.

Siliciumdioxyd. Bei weitem die wichtigste Verbindung des Siliciums ist das Siliciumdioxyd oder das Anhydrid der Kieselsäure. Es hat die Formel SiO_2, bez. ein Vielfaches hiervon und kommt sowohl frei, wie in Gestalt von Salzen massenhaft in der Natur vor. Der grösste Teil der Erdoberfläche wird vom Siliciumdioxyd oder seinen Verbindungen gebildet; von der festen Erdrinde bildet Silicium reichlich den vierten Teil.

Siliciumdioxyd kommt in mehreren Formen, zwei krystallinischen und einer amorphen, vor. Am verbreitetsten ist es in krystallinischer Gestalt als Quarz, Bergkrystall, Amethyst, Rauchtopas. Diese und noch verschiedene andere Mineralien sind alle chemisch derselbe Stoff, und erscheinen nur durch die Verunreinigungen verschieden, denen sie ihre verschiedene Färbung verdanken.

Die reinste Form ist der Bergkrystall, der in sechsseitigen Säulen krystallisiert und farblos ist. Die Krystalle haben die Eigenschaft, dass sie die Ebene des polarisierten Lichts, welches parallel der Säulenachse durchgeschickt wird, drehen, und zwar proportional der Dicke der Schicht. Die Drehung erfolgt bei einzelnen Krystallen rechts, bei anderen links, und zwar ist der Sinn der optischen Drehung im engsten Zusammenhange mit einer einseitigen krystallographischen Ausbildung, vermöge deren man auch rechte und linke Krystalle unterscheiden muss. Der Unterschied macht sich an den Nebenflächen, Fig. 102, geltend; ein rechter und ein linker Krystall lassen sich auf keine Weise zur Deckung bringen, ebensowenig wie ein rechter und ein linker Handschuh.

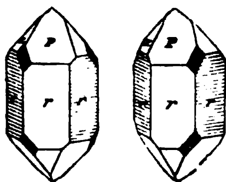


Fig. 102.

Während der Bergkrystall wasserklar ist, ist der Rauchtopas oder besser Rauchquarz braun bis schwarz, der Amethyst violett, der gemeine Quarz weisslich trübe. Ausserdem giebt es noch gelbe, rosenrote und anders gefärbte Spielarten.

Quarz bildet einen Bestandteil vieler Gesteine, insbesondere des Granits, Gneiss u. s. w. Durch die Einwirkung von Wasser und Kohlensäure werden diese Gesteine zerbröckelt, auch teilweise chemisch verändert (siehe unten), und die Körner des Quarzes werden abgesondert. Durch die Flüsse werden sie fortgetragen und zertrümmert, und kommen schliesslich im Meere in Gestalt von Quarzsand an. Auf dem Meeresboden setzen sich die Sandmassen häufig wieder durch ein Bindemittel (Kalkstein oder Eisenoxyd) zu festen Massen zusammen; der Sandstein, welcher ausgedehnte Gebirge bildet und aus Quarzkörnchen besteht, hat eine solche Entstehungsgeschichte.

Quarz hat die Dichte 2·66 und die Härte 7, d. h. er stellt nach dem Diamanten die drittnächste Stufe dar. Man bedient sich daher des Quarzes zum Schleifen von Metall (Schleif- und Wetzsteine) und Glas.

Die andere krystallinische Form des Siliciumdioxyds heisst Tridymit. Sie kommt fast nur in mikroskopischer Ausbildung als Bestandteil von Gesteinen vor, und ist weniger dicht, als der Quarz (2·3 gegen 2·66).

Amorphes Siliciumdioxyd kommt in ziemlich verschiedenen Gestalten als Mineral vor. Die verbreitetste und bekannteste Form ist der Feuerstein, der rundliche Massen in der Kreide bildet und durch organische Stoffe gelb, braun bis schwarz gefärbt ist. Er giebt dem Quarz an Härte wenig nach, und lässt sich infolge seines muscheligen Bruches leicht mit schneidenden Kanten versehen. In vorgeschichtlicher Zeit, wo die Gewinnung und Bearbeitung der Metalle noch nicht bekannt war, diente dies Mineral zur Herstellung von Messern, Äxten und Pfeilspitzen. Er ist der Stein, welcher in der „Steinzeit" hauptsächlich verwendet wurde.

Andere Formen des amorphen Siliciumdioxyds sind Opal, Chalcedon, Jaspis u. s. w., die sich wesentlich nur durch ihre Struktur und Schichtung, nicht aber chemisch unterscheiden. Bei chemischen Operationen erhält man das Siliciumdioxyd gewöhnlich amorph und es ist nicht ganz leicht, es zum Krystallisieren zu bringen, doch sind beide krystallinische Formen bereits künstlich dargestellt worden.

Kieselsäure. Siliciumdioxyd ist das Anhydrid einer Säure, der Kieselsäure, oder vielmehr einer ganzen Reihe von Säuren, die sich alle aus den Elementen des Siliciumdioxyds und des Wassers zusammensetzen lassen. Die Verhältnisse liegen ähnlich, nur noch mannigfaltiger, wie bei den Phosphorsäuren.

Als äusserstes Glied in der Reihe der verschiedenen Kieselsäuren kann man die vierbasische Orthokieselsäure, $Si(OH)_4$, ansehen; $SiO_2 + 2H_2O = Si(OH)_4$. Sie ist in reinem Zustande nicht bekannt, wohl aber kennt man sie in ihren Salzen.

Durch Wasserverlust geht sie in die zweibasische Säure $SiO(OH)_2$ über, deren Zusammensetzung der der Kohlensäure entspricht.

Weitere Kieselsäuren entstehen, indem mehrere Verbindungsgewichte der Orthosäure zusammentreten und Wasser verlieren. Aus $2Si(OH)_4$ entstehen $Si_2O_7H_6$, $Si_2O_6H_4$, $Si_2O_5H_2$. In ähnlicher Weise kann man aus mehreren Verbindungsgewichten Kieselsäure entsprechende „Pyrosäuren" ableiten.

Unähnlich den Verhältnissen bei den Phosphorsäuren sind die verschiedenen Kieselsäuren nicht durch irgend welche Reaktionen voneinander zu unterscheiden; man kann auf die Existenz dieser verschiedenen Typen nur aus dem Vorhandensein der entsprechenden Salze schliessen, die in krystallisierter Gestalt natürlich vorkommen.

Diese kieselsauren Salze oder Silikate sind alle in Wasser praktisch unlöslich, mit Ausnahme der Silikate der Alkalimetalle, welche sich auflösen lassen, und deren Lösungen den Namen Wasserglas führen. Man erhält diese Salze leicht durch Zusammenschmelzen von Quarz mit den Hydroxyden oder Karbonaten der Alkalimetalle. Aus diesen Lösungen kann man durch andere Säuren die Kieselsäure abscheiden.

Nimmt man die Vermischung eines Alkalisilikats mit Säure, z. B. Salzsäure, in konzentrierter Lösung vor, so scheidet sich Kieselsäure in Gestalt bröckliger, gallertartiger Massen alsbald aus. Wendet man dagegen verdünnte Lösungen an, und benutzt einen Überschuss von Säure, so erhält man gar keine Fällung, und die Lösung bleibt klar und anscheinend unverändert. Dies sieht so aus, als wäre die Kieselsäure schwerlöslich, so dass sie aus konzentrierten Lösungen teilweise ausfällt, während sie in viel Wasser gelöst bleibt. Dies ist indessen nicht so; die entstandene Lösung der Kieselsäure ist keine wahre Lösung, sondern die Kieselsäure ist in ihr im kolloidalen Zustande vorhanden.

Dies zeigt sich, wenn man die Flüssigkeit der Dialyse unterwirft. d. h. wenn man sie in ein Gefäss bringt, dessen Wände ganz oder teilweise aus Pergamentpapier oder Blase bestehen, und dies Gefäss in reines Wasser setzt. Dann wandert das entstandene Salz und die überschüssige Säure durch Diffusion ungestört durch diese Wand hindurch, während die Kieselsäure wie alle Kolloidstoffe zurückgehalten wird. Setzt man den Versuch unter fleissigem Erneuern des Wassers eine Reihe von Tagen fort, so sind schliesslich alle nachweisbaren Mengen der Salze fortdiffundiert, und die Lösung im Dialysator enthält nur Kieselsäure.

Diese Kieselsäure zeigt die charakteristischen Eigenschaften „kolloidaler Lösungen“ oder „Pseudolösungen“. Beim Eintrocknen bilden sich keine Krystalle, sondern es hinterbleibt eine amorphe, glasartige Masse, die sich in Wasser nur unvollkommen wieder auflöst. Siede- und Gefrierpunkt sind von denen des Wassers nur äusserst wenig verschieden; besondere chemische Reaktionen lassen sich nicht nachweisen. Durch Zusatz verschiedener Stoffe, insbesondere von Salzen, erstarrt die Flüssigkeit, namentlich wenn man sie durch Eindampfen in der Kälte etwas konzentriert hat, zu einer Gallerte.

In der Natur kommt die Kieselsäure in solcher Gestalt sehr oft vor. Sie gelangt in die natürlichen Gewässer aus den Silikaten, wenn diese durch die Kohlensäure zersetzt werden. Unter geeigneten Bedingungen krystallisiert die Kieselsäure aus solchen Lösungen; insbesondere der Rauchquarz ist wahrscheinlich auf diesem Wege entstanden. Denn da er seine Färbung organischen Stoffen verdankt, die beim Glühen zerstört werden, so muss er bei niedriger Temperatur entstanden sein, und kann während seiner Existenzdauer nie in Glut gewesen sein. Auch die Art seines Vorkommens legt den Schluss auf Entstehung aus Lösungen sehr nahe.

Kieselsäure bez. Quarz findet eine ausgedehnte technische Anwendung. Der Sandstein ist ein sehr geschätztes, weil bildsames und wiederstandsfähiges Baumaterial; Quarzsand dient als Zusatz zum Mörtel und zum Schleifen. Durch Zusammenschmelzen von Quarz mit den Karbonaten der Alkalimetalle und der Erdalkalimetalle erhält man amorphe, durchsichtige Massen, die als Glas eine ungemein mannigfaltige Anwendung finden. Farbloser Bergkrystall wird als wohlfeiler Schmuckstein

benutzt und dient wegen seiner Drehung der Polarisationsebene zur Herstellung optischer Instrumente. Auch für Brillengläser hat Quarz Anwendung gefunden, da er wegen seiner Härte die Politur weniger leicht verliert, als gläserne Linsen.

Geologische Reaktionen. Die Wechselwirkung der natürlichen Silikate mit dem Wasser und der Kohlensäure ist von allen chemischen Vorgängen auf der Erdoberfläche derjenige, der sich quantitativ am meisten hervorthut. Die ursprünglichen Gesteine der Erde sind wesentlich Silikate gewesen; der Kohlenstoff war aller Wahrscheinlichkeit nach in Gestalt gasförmigen Kohlendioxyds vorhanden. Dies entspricht dem Gleichgewicht bei höheren Temperaturen, die ursprünglich auf der Erde angenommen werden müssen.

Bei niedrigeren Temperaturen ändert sich dies Gleichgewicht in solchem Sinne, dass die Kohlensäure die Kieselsäure aus ihren Salzen verdrängt. Es ist mit anderen Worten ein aus Karbonaten und freier Kieselsäure, bez. Siliciumdioxyd bestehendes Gebilde bei niedriger Temperatur beständiger, als die Anordnung: Kohlendioxyd und Silikat. Deshalb unterliegen die Silikate der verschiedenen ursprünglichen Gesteine einem ununterbrochenen chemischen Umwandlungsvorgange, an den sich eine mechanische Zertrümmerung durch die Wirkung des Wassers, der wechselnden Temperatur und der bewegten Luft anschliesst. Die Folge ist, dass die unter solchen Umständen zersetzbaren Silikate verwandelt, die unzersetzbaren zertrümmert werden, und dass sich Karbonate aus den Bestandteilen der umgewandelten Gesteine bilden.

Der Zersetzung unterliegen vor allen Dingen die Silikate der Alkalimetalle. Zwar kommen diese nicht im reinen Zustande in der Natur vor, sondern nur als Doppelsilikate mit den Silikaten anderer Metalle verbunden. Sie werden dadurch beständiger, aber doch nicht absolut widerstandsfähig, und werden daher zerlegt.

Die Alkalimetalle gehen als lösliche Karbonate in die Gewässer über, und werden zum Teil von dem Erdboden durch Absorption zurückgehalten. Diese Wirkung ist besonders gross im Ackerboden, wo sie wenigstens teilweise von der Anwesenheit organischer Stoffe bedingt wird. Ein anderer Teil geht in das Meer über. Den letzteren Weg gehen auch die Erdalkalimetalle, welche dort meist als Karbonate niederfallen.

Von der gelösten Kieselsäure gelangt gleichfalls ein bedeutender Teil in das Meer und wird dort von verschiedenen Tieren zum Aufbau ihres Skeletts benutzt. Ein anderer Teil bildet mit dem Magnesium der Gesteine wasserhaltiges Magnesiumsilikat. Dies ist eine Verbindung, welche dem Einflusse des Wassers und der Kohlensäure in hohem Masse widersteht, und welche sich daher bildet, wo die Bestandteile zusammentreffen. An verschiedenen Stellen lässt sich die Umwandlung der ursprünglichen Gesteine in Serpentin oder Speckstein, wie das wasserhaltige Magnesiumsilikat mineralogisch genannt wird, stetig nachweisen.

Von den anderen Metallen, die auf der Erdoberfläche reichlich vorkommen, ist noch das Aluminium fähig, auch unter jetzigen Umständen mit Kieselsäure verbunden zu bleiben. Aluminiumsilikat ist ein sehr verbreiteter Bestandteil der Urgesteine. Bei der Zersetzung durch Wasser und Kohlensäure oder Verwitterung wird das Aluminiumsilikat nicht zerlegt, sondern bleibt als amorpher Rückstand übrig, wenn die anderen Bestandteile gelöst worden sind. Die sehr fein zerteilte Masse wird durch die Gewässer dem Meere zugeführt, wenn sie nicht vorher Gelegenkeit hatte, an ruhiger Stelle sich als Thon, Lehm oder Letten abzusetzen. Auf dem Meeresboden verfestigt sich der abgelagerte Thon langsam zu Thonschiefer und ähnlichen sekundären Gesteinen.

Durch diese verschiedenen Umwandlungen findet eine einseitige Veränderung in der Zusammensetzung der Erdrinde statt, die dahin geht, dass sich mehr und mehr Kohlenstoff in Gestalt von Calcium- und Magnesiumkarbonat anhäuft, während die Kieselsäure, die vorher mit diesen Metallen Salze gebildet hatte, im freien Zustande ausgeschieden wird. Dadurch muss auch der Gehalt der Luft an Kohlendioxyd langsam geringer werden. Zwar werden durch die Verbrennung fossiler Brennstoffe gewisse Kohlenstoffmengen, die der Atmosphäre lange entzogen waren, dieser wieder zugeführt, und an einzelnen Orten, wo vulkanische Thätigkeit in verhältnismässig geringer Tiefe unter der Oberfläche der Erde stattfindet, scheinen auch die auf nassem Wege gebildeten Karbonate wieder infolge erhöhter Temperatur zu zerfallen, worauf die Kohlensäureausströmungen an den erwähnten Orten hindeuten. Doch sind diese Mengen Kohlenstoff, die dem Kreislaufe wieder zurückgegeben werden, wohl unzweifelhaft viel geringer, als die anderen Mengen, welche in Gestalt von Karbonaten aus dem Kreislaufe entnommen werden.

Überlegt man nun, dass sämtliche Organismen im Aufbau ihres Körpers auf den Kohlenstoff angewiesen sind, so ergiebt sich, dass die langsame Verkleinerung des beweglichen Kohlenstoffkapitals, welche sich auf der Erdoberfläche vollzieht, von grossem Einflusse auf die Gestaltung des Lebens sein muss. Man darf es als sehr wahrscheinlich bezeichnen, dass die wesentlich anderen Verhältnisse, auf welche die geologischen Untersuchungen uns für frühere Perioden schliessen lassen, durch den Einfluss der grösseren Mengen Kohlendioxyd bedingt gewesen sind, die sich damals in der Luft befanden, und dass auch in Zukunft eine Umbildung des organischen Lebens in solchem Sinne vor sich gehen wird, dass der entstehenden Verminderung auf geeignete Weise begegnet wird.

Halogenverbindungen des Siliciums. Wenn man ein Gemenge von Siliciumdioxyd und Kohle in einem Strome trockenen Chlors glüht, so wird das erstere zersetzt, und man erhält neben Kohlenoxyd einen flüchtigen Stoff, der gemäss Analyse und Dampfdichte nach der Formel $SiCl_4$ zusammengesetzt ist. Die Reaktion erfolgt also nach der Gleichung $SiO_2 + 2C + 2Cl_2 = SiCl_4 + 2CO$.

Während weder Kohlenstoff noch Chlor für sich im stande ist, Siliciumdioxyd zu zersetzen, so gelingt dies, wenn beide Stoffe gleichzeitig einwirken. Die Ursache hiervon ist, dass durch die gleichzeitige Einwirkung der beiden Stoffe Produkte entstehen, welche viel beständiger sind oder viel weniger freie Energie enthalten, als bei der Wirkung der Einzelstoffe. Denn Chlor allein müsste neben Siliciumchlorid freien Sauerstoff geben, Kohle allein neben Kohlenoxyd freies Silicium, während infolge der gemeinsamen Einwirkung die Bildung von Stoffen mit grosser Energie, wie Sauerstoff oder Silicium, vermieden wird. Von dem in diesem Vorgange zu Grunde liegenden Prinzip macht man häufig Gebrauch.

Das Chlorsilicium lässt sich ausserdem noch durch die Einwirkung von Chlor auf amorphes Silicium gewinnen. Es ist eine farblose Flüssigkeit, die bei 59° siedet und die Dichte 1·5 hat. An der feuchten Luft raucht sie stark, da sie sich mit Wasser heftig zu Chlorwasserstoff und Kieselsäure zersetzt: $SiCl_4 + 4\,H_2O = Si(OH)_4 + 4\,HCl$. Hierdurch erweist sie sich als das Chlorid der Kieselsäure.

Erhitzt man Silicium statt im Chlorstrome in einem Strome von Chlorwasserstoff, so wird dieser zersetzt, und es bildet sich gleichfalls eine Chlorverbindung des Siliciums, die aber noch Wasserstoff enthält und nach der Formel $SiHCl_3$ zusammengesetzt ist. Wegen der Ähnlichkeit dieser Formel mit der des S. 409 erwähnten Chloroforms hat man den Stoff Siliciumchloroform genannt. Er ist eine farblose Flüssigkeit, die wie Siliciumchlorid aussieht, auch sich wie dieses mit Wasser zersetzt, aber etwas niedriger, bei 36°, siedet.

Diesen Chlorverbindungen entsprechen übereinstimmend zusammengesetzte Brom- und Jodverbindungen, die nach der allgemeinen Regel höhere Siedepunkte haben, als die Chlorverbindungen, sich aber sonst ganz ähnlich verhalten und auch auf ähnlichem Wege gewonnen werden. Das Siliciumjodid ist bei gewöhnlicher Temperatur fest und geht erst bei 120° in eine Flüssigkeit über.

Siliciumwasserstoff. Eine Verbindung von der Zusammensetzung SiH_4 erhält man mit viel Wasserstoff gemengt bei der Auflösung von siliciumhaltigem Magnesium in Salzsäure. Da es sich viel leichter verflüssigen lässt, als Wasserstoff, so kann man es durch passende starke Abkühlung rein erhalten. Es hat die Eigenschaft, sich freiwillig an der Luft zu entzünden und verursacht dabei durch die Bildung von Rauchringen aus Siliciumdioxyd ganz ähnliche Erscheinungen, wie der Phosphorwasserstoff. Auch scheint es sich in Bezug auf die Abhängigkeit der freiwilligen Entzündung von der Dichte dem Phosphorwasserstoff ähnlich zu verhalten.

Während also der Formel nach Siliciumwasserstoff und Methan (S. 407) als ähnliche Verbindungen zu betrachten sind, zeigen sie in Bezug auf ihre chemischen Eigenschaften sehr grosse Unterschiede. Ähnliche Unterschiede finden sich bei vielen anderen analog zusammengesetzten Verbindungen von Kohlenstoff und Silicium.

Siliciumfluorid. Auch mit dem Fluor verbindet sich das Silicium zu einer nach übereinstimmender Formel zusammengesetzten Verbindung $SiFl_4$, die bei gewöhnlicher Temperatur gasförmig ist. Man erhält das Fluorsilicium sehr leicht, wenn man Fluorwasserstoff auf Siliciumdioxyd einwirken lässt. Da es durch Wasser zersetzt wird, muss man das bei dieser Reaktion entstehende Wasser unschädlich machen, indem man wasserbindende Stoffe zufügt. Dies geschieht am einfachsten, wenn man Siliciumdioxyd mit einer salzartigen Fluorverbindung (z. B. Flussspat oder Fluorcalcium) und überschüssiger konzentrierter Schwefelsäure behandelt. An Stelle des Siliciumdioxyds kann man ein beliebiges Silikat nehmen, da die entstehende Fluorwasserstoffsäure in gleicher Weise auf alle Silikate einwirkt.

* Diese Reaktion ist analytisch sehr wichtig, weil sie ein Mittel giebt, die natürlichen und künstlichen Silikate, die sonst sich chemischen Eingriffen gegenüber sehr widerstandsfähig verhalten, „aufzuschliessen", d. h. der Analyse zugänglich zu machen. Zu solchem Zwecke werden die Silikate mit starker Fluorwasserstoffsäure übergossen (wobei man eine Platinschale anwenden muss, da andere Gefässe angegriffen werden) und in gelinder Wärme eingedampft. Dann verflüchtigt sich Fluorsilicium in dem Masse, wie es sich bildet, und man erhält die vorhandenen Metalle als Fluoride. Da diese für die weitere Analyse Unbequemlichkeiten verursachen würden, so vollendet man die Verdampfung unter Zusatz von Schwefelsäure, wodurch die Fluoride in Sulfate übergehen.

Das Siliciumfluorid ist bei gewöhnlicher Temperatur gasförmig und geht bei Anwendung von Druck und Kälte in eine Flüssigkeit über, die bei etwa -100^0 siedet.

In Berührung mit Wasser erfährt Siliciumfluorid gleichfalls eine Umwandlung; diese nimmt aber einen wesentlich anderen Verlauf, als bei den anderen Halogenverbindungen. Statt einfach zu Fluorwasserstoff und Kieselsäure zu führen, lässt sie ein Zwischenprodukt entstehen, welches Kieselfluorwasserstoffsäure heisst und sich nach der folgenden Gleichung bildet: $3\,SiFl_4 + 4\,H_2O = 2\,H_2SiFl_6 + Si(OH)_4$.

Während die Kieselsäure sich abscheidet, löst sich die Kieselfluorwasserstoffsäure im Wasser auf und erteilt ihm eine saure Reaktion. Handelt es sich um die Gewinnung der letzteren, so setzt man zweckmässig der Flüssigkeit soviel Fluorwasserstoffsäure zu, dass die abgeschiedene Kieselsäure sich zum grössten Teile wieder auflöst:

$$Si(OH)_4 + 6\,HFl = H_2SiFl_6 + 4\,H_2O,$$

wodurch die Ausbeute an der Säure vermehrt und die lästige Filtration vermieden wird.

* Da die sich ausscheidende Kieselsäure die Gasleitungsröhre bald verstopfen würde, so muss man entweder einen umgekehrten Trichter nehmen, durch welchen man das Gas ins Wasser treten lässt, oder man bringt auf den Boden des Wassergefässes eine Schicht Quecksilber, in welche man die Gasröhre münden lässt, Fig. 103.

Die Kieselfluorwasserstoffsäure ist nur in wässeriger Lösung bekannt. Verdampft man eine solche, so verflüchtigt sich die Säure vollständig und hinterlässt, wenn die Verdampfung aus Glas oder Porzellan stattfand, einen Ätzfleck. Dies rührt daher, dass sich die Kieselfluorwasserstoffsäure in Fluorsilicium und Fluorwasserstoffsäure in dem Masse zersetzt, als die Lösung wasserärmer wird; das erste geht als Gas fort, und die Flusssäure übt ihre gewöhnliche Ätzwirkung aus. Während also Lösungen von Kieselfluorwasserstoffsäure für sich Glas nicht angreifen, thun sie dies beim Verdampfen allerdings.

* Auf diesen chemischen Vorgängen beruht das Ätzen des Glases, welches nicht nur zur Verzierung von Gebrauchsgegenständen dient, sondern für die Herstellung wissenschaftlicher Instrumente noch wichtiger ist. Überzieht man eine Glasfläche mit Wachs, Harz oder einem anderen Stoffe, der der Einwirkung der Fluorwasserstoffsäure einige Zeit zu wider-

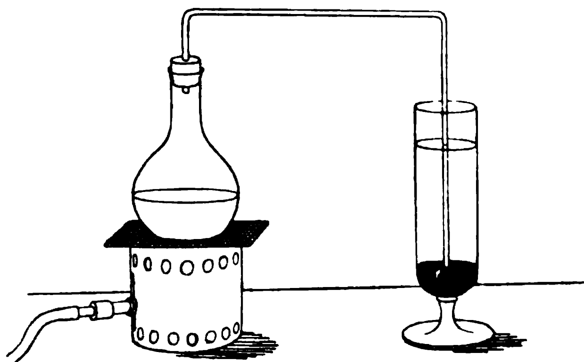


Fig. 103.

stehen vermag, und entfernt an den erforderlichen Stellen diesen Überzug, so wird bei der nachfolgenden Behandlung mit Fluorwasserstoffsäure die Oberfläche des Glases an allen den Stellen angegriffen, die nackt sind, während die geschützten Stellen ihre Glätte behalten.

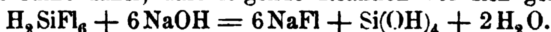
* Um beispielsweise eine Bürette (S. 194) mit ihrer Teilung zu versehen, überzieht man eine geeignete Röhre, an der man den gewünschten Rauminhalt bestimmt hat, mit geschmolzenem Wachs und radiert mittels der Teilmaschine die erforderlichen Striche in den Überzug. Nachdem man noch die Ziffern radiert hat, pinselt man konzentrierte Fluorwasserstoffsäure in die Striche und wäscht sie nach einigen Minuten wieder ab. Wird dann das Wachs entfernt, so findet man die Striche als vertiefte Linien im Glase vor, da die Fluorwasserstoffsäure überall, wo sie das Glas berührt hat, einen Teil davon in Lösung gebracht hat.

* Wohlfeiler, aber nicht so bequem kann die Ätzung ausgeführt werden, wenn man die Fluorwasserstoffsäure durch Vermischen von Flussspat und Schwefelsäure erst erzeugt. Man bringt dann den zu ätzenden

Gegenstand über das Gemisch und bewirkt die Ätzung durch die Dämpfe der Säure, die sich daraus entwickeln. Dies erfordert eine bedeutend längere Zeit, welche von der Temperatur abhängt.

* Die mit den Dämpfen ausgeführte Ätzung ist matt, während flüssige Säure glänzende Linien ätzt. Dies rührt daher, dass im ersten Falle nur das gasförmige Fluorsilicium entweicht und die anderen Bestandteile des Glases zurücklässt, während im zweiten Falle das Glas vollständig an den angegriffenen Stellen in lösliche Stoffe verwandelt wird. Setzt man der flüssigen Säure Stoffe zu, die einen Niederschlag auf dem Glase verursachen, namentlich Alkalisalze der Fluorwasserstoffsäure, so kann man auch mit flüssiger Säure matte Ätzungen hervorbringen.

Die Kieselfluorwasserstoffsäure ist eine zweibasische Säure, welche viele schwerlösliche Salze bildet. So sind insbesondere die Salze der Alkalimetalle in Wasser fast unlöslich, und Kieselfluorbaryum ist es in so hohem Masse, dass es eine Form zur analytischen Abscheidung des Baryums darstellt. In sauren Lösungen ist die Säure beständig; durch überschüssiges Alkali wird sie dagegen gespalten, indem sich ein Silikat und ein Fluorid bildet. Daher rührt das besondere Verhalten beim Titrieren dieser Säure mit Alkali, z. B. Natron. Setzt man diese Base zu einer Lösung von Kieselfluorwasserstoffsäure, die mit Lackmus gefärbt ist, so tritt allerdings eine blaue Färbung ein, wenn eine dem Wasserstoff der Säure entsprechende Menge Natron zugefügt ist. Diese Farbe geht aber nach wenigen Augenblicken wieder in rot über, und so kann man noch zweimal soviel Natron zufügen, bevor die Lösung dauernd blau bleibt. Dies rührt daher, dass folgende Reaktion vor sich geht:



$$H_2SiFl_6 + 6NaOH = 6NaFl + Si(OH)_4 + 2H_2O.$$

Es bildet sich Fluornatrium, und Kieselsäure wird in Freiheit gesetzt. Da die letztere nicht auf Lackmus reagiert, so tritt die Blaufärbung ein, nachdem 6 NaFl entstanden sind.

Auf dieses Verhalten der Salze der Kieselflusssäure kann man eine analytische Methode zur Bestimmung der Alkalimetalle gründen, da diese schwerlösliche Fluorsilikate bilden, welche die gleiche Zersetzung erfahren.

Carborundum. Von den anderen Verbindungen des Siliciums soll ihrer technischen Bedeutung wegen noch das Siliciumkarbid oder Kohlenstoffsilicium genannt werden. Dies ist eine grünlich oder schwarz gefärbte Masse, die man erhält, wenn man in der sehr hohen Temperatur des elektrischen Ofens Kohlenstoff auf Siliciumdioxyd einwirken lässt: $SiO_2 + 3C = SiC + 2CO$. Die Verbindung zeichnet sich durch eine sehr bedeutende Härte aus, und wird deshalb technisch als Schleifmaterial benutzt. In chemischer Beziehung ist sie sehr widerstandsfähig, da sie kaum verbrennlich ist, indem das entstehende Siliciumdioxyd die Oberfläche mit einem für den Sauerstoff undurchdringlichen Überzuge bedeckt. Von schmelzendem Natron wird sie langsam bei Luftzutritt angegriffen, indem sich Natriumkarbonat und -silikat bilden.

In der Technik wird der Stoff Carborundum genannt.

Achtzehntes Kapitel.

Bor.

Allgemeines. Unter den nichtmetallischen Elementen nimmt das Bor eine ziemlich einsame Stellung ein, da seine nächsten Verwandten unter den Metallen, und zwar unter den Erdmetallen zu suchen sind. Wegen der Eigenschaften des freien Elements wie der der Verbindungen ist es aber nicht zweckmässig, dem Bor seine Stellung unter den Metallen anzuweisen. Am ehesten ordnet es sich dem Silicium zu, von dem es sich indessen durch die andere Zusammensetzung seiner typischen Verbindungen unterscheidet.

Das Bor ist ein fester Stoff, der in mehreren verschiedenen Formen auftreten kann, einer amorphen und mindestens einer krystallinischen. Amorphes Bor erhält man durch Leiten der Dämpfe der Chlorverbindung über erhitztes Natrium oder durch Glühen der Sauerstoffverbindung mit Magnesium, ganz ähnlich wie Silicium. Nach Entfernung der Beimengungen stellt es ein schwarzes Pulver von der Dichte 2·5 dar, welches sich in vielen Beziehungen der Kohle ähnlich verhält, nur leichter als diese oxydiert wird; insbesondere geschieht dies durch stark oxydierende Lösungen schon bei Zimmertemperatur.

Durch Schmelzen von Bortrioxyd (s. w. u.) mit Aluminium erhält man krystallisiertes Bor, welches man wegen seiner Härte Bordiamant genannt hat. Es wird auf diese Weise nicht ganz rein gewonnen, insbesondere enthält es noch Aluminium von seiner Darstellung her. Da dies Metall der nächste Verwandte des Bors ist, so hat man das Produkt nicht für eine chemische Verbindung zu halten, sondern für ein Gemenge (vielleicht mit einer für sich nicht bekannten diamantähnlichen, dem Bor isomorphen Form des Aluminiums).

Von ähnlicher Beschaffenheit ist das kohlenstoffhaltige Bor, das man bei sehr hoher Temperatur aus beiden Elementen erhält, und das gleichfalls diamantartige Härte hat. Auch dieses wird man wahrscheinlich richtiger als ein Gemenge und nicht als eine chemische Verbindung auffassen.

Die beiden Formen stehen wahrscheinlich in dem Verhältnis, dass das amorphe Bor dem krystallisierten gegenüber unbeständig ist, wie der weisse Phosphor dem roten gegenüber. Nur ist hier die Geschwindigkeit der Umwandlung unterhalb der Glühhitze anscheinend verschwindend klein.

Das Verbindungsgewicht des Bors ist nicht sehr genau bekannt; man kann es auf $B = 11$ ansetzen.

Borsäure. Von den Verbindungen des Bors ist die wichtigste das Bortrioxyd B_2O_3, und die entsprechenden Borsäuren, die aus dem Trioxyd durch die Aufnahme der Elemente des Wassers entstehen. Die Grenzverbindung, welche nach Analogie der Orthophosphorsäure Ortho-

borsäure genannt werden kann, wird durch die Formel $B(OH)_3$ dargestellt. Sie ist zwar im freien Zustande bekannt; dagegen sind Salze dieser Säure nicht mit Sicherheit nachgewiesen. Vielmehr leiten sich alle bekannten Salze von „kondensierten" Säuren ab.

In der Natur kommt die Borsäure als Sassolin in glänzenden, gewöhnlich etwas gelblich gefärbten Schüppchen vor, welche sich weich und glatt anfühlen und in Wasser löslich sind. Heisses Wasser löst grosse Mengen, kaltes verhältnismässig geringe. Man kann daher die rohe Borsäure leicht durch Umkrystallisieren reinigen. Noch erfolgreicher wird die Reinigung bewirkt, wenn man die Borsäure in ihr Natriumsalz, den Borax, verwandelt und dieses nach dem Umkrystallisieren in konzentrierter Lösung durch eine Säure, z. B. Salzsäure zersetzt; die Borsäure krystallisiert dann in Gestalt weisser Schüppchen aus.

Borsäure ist eine sehr schwache Säure, deren Salze bei der Auflösung in Wasser hydrolytisch gespalten sind. Die wässerige Lösung der Säure reagiert kaum sauer und leitet die Elektrizität nur wenig besser, als reines Wasser. Auch kann man sie nicht mit Natron titrieren, da die basische Reaktion allmählich eintritt, ohne dass ein bestimmtes Verhältnis zwischen Säure und Basis ersichtlich wird.

Beim Erhitzen verliert die Borsäure Wasser und geht in Bortrioxyd über: $2 H_3BO_3 = B_2O_3 + 3 H_2O$. Das entstehende Anhydrid schmilzt zu einer glasähnlichen Masse, die zähflüssig ist und sich in lange Fäden ausziehen lässt. Die Schmelze löst verschiedene Metalloxyde auf, und kann daher beim Löten benutzt werden; indessen dienen hierzu bequemer die leichter schmelzbaren Alkalisalze der Borsäure.

Borsäure wirkt als ein ziemlich starkes Antiseptikum und wird deshalb in der Medizin wie beim Einpökeln von Fleisch gebraucht.

Eine sehr merkwürdige Eigenschaft der Borsäure ist, dass sie mit den Wasserdämpfen ziemlich leicht flüchtig ist, während ihr Anhydrid sich in hohem Masse feuerbeständig erweist. Wie ein Vergleich mit anderen Anhydriden, z. B. dem der Schwefelsäure, zeigt, ist dies Verhalten gegen die Regel, denn in bei weitem den meisten Fällen sind die Anhydride viel leichter flüchtig, als die Hydrate.

Diese Flüchtigkeit der Borsäure mit den Wasserdämpfen bedingt ihre Gewinnung. In den vulkanischen Gegenden Toskanas dringen Dämpfe aus dem Erdboden, welche Borsäure enthalten. Indem man diese Dämpfe zunächst durch Einleiten in Wasser verdichtet und dies Wasser dann bei niedrigerer Temperatur verdampft, erhält man krystallisierte Borsäure. Der Umstand, dass hierbei nicht wieder alle Borsäure mit den Wasserdämpfen fortgeht, weist darauf hin, dass das Verhältnis zwischen Borsäure und Wasserdampf wahrscheinlich bei niedrigerer Temperatur viel kleiner ist, als bei höherer, doch ist hierüber Sicheres noch nicht bekannt.

Noch viel leichter flüchtig ist die Borsäure mit den Dämpfen des Weingeistes. Hier ist es die Bildung einer Verbindung, nämlich eines Esters (S. 411), welche die Verflüchtigung bewirkt. Zündet man den

Weingeist an, so färbt sich seine Flamme durch den flüchtigen Borsäureester grün. Man kann diese Erscheinung zur Erkennung der Borsäure benutzen; liegt diese in Gestalt eines Salzes vor, so braucht man dies nur mit Schwefelsäure zu verreiben und das Gemenge mit Alkohol zu übergiessen, um die Reaktion hervorzurufen.

Wie bei der Phosphor- und Kieselsäure bestehen auch bei der Borsäure verschiedene „kondensierte" Säuren, die sich von der Orthoborsäure $B(OH)_3$ durch den Verlust der Elemente des Wassers ableiten. Aus der Orthoborsäure kann unmittelbar auf diese Weise nur die einbasische „Metaborsäure" HBO_2 entstehen; dagegen bildet sich eine viel grössere Mannigfaltigkeit aus, wenn mehrere Verbindungsgewichte Borsäure zusammen die Elemente des Wassers austreten lassen. Von den vielen derart möglichen Formen sei nur eine genannt, die zweibasische Tetraborsäure $H_2B_4O_7$, deren Bildung durch die Gleichung $4B(OH)_3 - 5H_2O = H_2B_4O_7$ gegeben ist. Sie ist die Säure des bekanntesten aller löslichen Borate, des Borax, $Na_2B_4O_7$.

Die Borsäuren bilden wie die Kieselsäuren mit den Alkalimetallen lösliche Salze, während alle anderen Metalle schwerlösliche Salze ergeben. In der Hitze schmelzen die Borate zu glasähnlichen Massen zusammen; sie lösen in solchem Zustande die Oxyde der Schwermetalle auf, welche dann oft charakteristische Farben aufweisen. Diese Erscheinungen dienen zur analytischen Erkennung solcher Metalle. Auch bedient man sich der Borate als Zusätze zu Glas und Email, um diesen Stoffen bestimmte Eigenschaften in Bezug auf Schmelzbarkeit, Wärmeausdehnung und Lichtbrechung zu erteilen.

Andere Verbindungen des Bors. Durch Erhitzen von amorphem Bor oder auch eines Gemenges von Bortrioxyd und Kohle im Chlorstrome erhält man ganz wie beim Silicium eine leicht flüchtige Chlorverbindung, die sich in der stark abgekühlten Vorlage zu einer Flüssigkeit verdichtet. Diese ist im reinen Zustande farblos, siedet bei 17° und raucht stark an feuchter Luft, da sie sich mit Wasser zu Borsäure und Salzsäure zersetzt: $BCl_3 + 3H_2O = H_3BO_3 + 3HCl$. Die Dampfdichte ergiebt das Normalgewicht dieser Verbindung zu 117, so dass darin drei Verbindungsgewichte Chlor enthalten sind. Dies ist der entscheidende Grund, weshalb man nicht das Verbindungsgewicht des Bors so gewählt hat, dass seine Verbindungen mit denen des Siliciums übereinstimmend formuliert werden können. Ähnliche Gründe liefern die anderen, alsbald zu erwähnenden Halogenverbindungen des Bors.

Das Bortrichlorid lässt sich als das Chlorid der Orthoborsäure auffassen, dessen drei Hydroxyle durch Chlor ersetzt sind. Man wird daher vermuten dürfen, dass es nach der allgemeinen Bildungsweise der Säurechloride durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf die Säure entsteht. Dies ist in der That der Fall, und die Reaktion $B(OH)_3 + 3PCl_5 = BCl_3 + 3POCl_3 + 3HCl$ lässt sich ausführen.

Mit Brom bildet das Bor ein dem Chlorid ganz ähnliches Tribromid.

Bortrifluorid erhält man als ein farbloses, an der Luft sehr stark rauchendes Gas, das dem Siliciumfluorid ganz ähnlich ist, wenn man Bortrioxyd mit Flussspat und konzentrierter Schwefelsäure erwärmt. In Wasser löst es sich unter starker Erhitzung und unter Abscheidung von Borsäure auf; in der Lösung bleibt Borfluorwasserstoffsäure, $HBFl_4$. Diese ist zwar anders zusammengesetzt, als die Kieselfluorwasserstoffsäure, verhält sich ihr aber ganz ähnlich; insbesondere bildet sie auch schwerlösliche Salze mit den Alkalimetallen.

Der Vorgang erfolgt nach der Gleichung $4\,BFl_3 + 3\,H_2O = 3\,HBFl_4 + BO_3H_3$.

Man erhält auch Borfluorwasserstoffsäure, wenn man Borsäure oder Bortrioxyd in wässerige Fluorwasserstoffsäure einträgt; diese wird schnell und unter starker Erwärmung gelöst.

Von weiteren Borverbindungen ist der Borstickstoff zu erwähnen. Er entsteht durch unmittelbare Verbindung von Bor mit Stickstoff und bildet sich meist bei der Darstellung von Bor, wenn man nicht für den Ausschluss der Luft Sorge trägt; auch kann man ihn durch Glühen von Bortrioxyd mit Kohle im Stickstoffstrome erhalten. Im reinen Zustande ist er ein weisses Pulver, das in der Flamme phosphoresziert und durch Wasserdampf in mässiger Hitze zu Borsäure und Ammoniak zersetzt wird: $BN + 3\,H_2O = BO_3H_3 + NH_3$.

Neunzehntes Kapitel.

Argon, Helium und Verwandte.

Argon. Es ist bereits (S. 321) erwähnt worden, dass der aus der Luft gewonnene Stickstoff sich von dem „künstlich“ hergestellten, d. h. aus chemischen Verbindungen abgeschiedenen durch eine etwas grössere Dichte unterscheidet. Diese anfangs rätselhafte Erscheinung wurde schliesslich dahin aufgeklärt (Rayleigh und Ramsay 1894), dass im Luftstickstoff noch ein anderes Gas enthalten ist, das in seiner Abneigung, chemische Verbindungen zu bilden, dem Stickstoff ähnlich ist, ja ihn darin bedeutend übertrifft.

Dadurch, dass man den Stickstoff der atmosphärischen Luft in nichtgasförmige Verbindungen überführt, kann man diesen Bestandteil, den man Argon genannt hat, in reinem Zustande gewinnen. Als ein solches Mittel dient beispielsweise die S. 353 erwähnte Eigenschaft des Stickstoffs, sich mit Sauerstoff unter dem Einflusse elektrischer Entladungen zu verbinden. Das dabei entstehende Stickstoffperoxyd wird durch eine Lösung von Natron aufgenommen, und so kann man unter Zusatz des erforderlichen Sauerstoffs die Reaktion fortsetzen, bis aller Stickstoff verbraucht ist. Der überschüssige Sauerstoff kann dann leicht

durch glühendes Kupfer oder Phosphor (S. 321) entfernt werden. Das gleiche Ziel erreicht man durch gewisse Metalle, welche leicht Stickstoff in der Glühhitze aufnehmen, z. B. Magnesium oder Lithium. Als zweckmässig hat sich ein Gemenge von Kalk, Magnesium und etwas Natrium erwiesen.

Das hinterbleibende Gas ist farblos, geruch- und geschmacklos und hat vermöge seiner Dichte das Normalgewicht 40. Es ist also bedeutend dichter, als Stickstoff und Sauerstoff. In der Luft bildet es den 0·009ten Teil dem Volumen und den 0·012ten dem Gewichte nach, und sein Verhältnis zu den anderen Bestandteilen der Luft ist keinen erkennbaren Schwankungen unterworfen.

Da das Gas keinerlei Verbindungen mit anderen Elementen bildet, so kann man ihm kein Verbindungsgewicht im eigentlichen Sinne zuschreiben. Auf Grund des Gesetzes von Gay-Lussac (S. 145) darf man aber annehmen, dass, wenn es irgend welche Verbindungen bildete, diese nach einfachen Volumverhältnissen mit anderen Gasen sich bilden müssten, und dass daher das Normalgewicht 40 oder irgend ein Bruchteil davon gleich dem Verbindungsgewicht sein muss. Welcher Bruch aber in Frage kommt, lässt sich von vornherein nicht angeben.

Nun hat sich erfahrungsgemäss bei Gasen eine Beziehung zwischen ihrer Zusammensetzung und ihrer **Wärmekapazität** herausgestellt, welche hier eine Entscheidung gestattet. Unter Wärmekapazität versteht man eine Grösse, welche das Verhältnis zwischen der einem Körper zugeführten Wärmemenge und der hierbei auftretenden Temperaturerhöhung angiebt. Dies Verhältnis ist offenbar um so grösser, je grösser die Menge des Stoffes ist, die man dem Versuche unterwirft. Bezieht man sie auf ein Mol (S. 163) des betrachteten Stoffes, so nennt man diese besondere Wärmekapazität die **Molekularwärme** des betreffenden Stoffes.

Misst man die Wärmemenge in Joule (S. 123) und die Temperaturänderungen wie gewöhnlich in Centesimalgraden, so sind folgende Molekularwärmen für eine Anzahl Gase gefunden worden:

Sauerstoff	O_2	21	Kohlendioxyd	CO_2	32
Stickstoff	N_2	20	Stickoxydul	N_2O	33
Wasserstoff	H_2	20	Wasserdampf	H_2O	28
Stickstoff	NO	21	Phosphorchlorür	PCl_3	68
Kohlenoxyd	CO	20	Chloroform	$CHCl_3$	69
Chlorwasserstoff	HCl	20			

Die kleinsten Werte der Molekularwärme liegen demnach bei 20 und kommen bei solchen Gasen vor, welche zwei Verbindungsgewichte im Normalgewicht enthalten; dabei ist es gleichgültig, ob die verbundenen Elemente gleich oder verschieden sind.

Untersucht man aber die Molekularwärme des Argons, so ergiebt sich nur 12, also ein Wert, der viel kleiner ist, als der aller angegebenen Gase. Man wird hierdurch zur Vermutung geführt, dass das Argon noch ein-

facher zusammengesetzt ist, als diese Gase, d. h. dass sein Normalgewicht mit dem Verbindungsgewicht übereinstimmt, und dass die Formel des gasförmigen Argons durch das einfache Zeichen Ar (und nicht Ar_2) gegeben ist.

Diese Vermutung lässt sich durch Analogie prüfen. Aus den chemischen Verhältnissen des Quecksilbers hat sich der gleiche Schluss ergeben; auch dem Quecksilberdampf muss man die Formel Hg und nicht Hg_2 geben, da das Verbindungsgewicht und das Normalgewicht beide gleich 200 bestimmt worden sind. Die Messung der Molekularwärme des Quecksilbers hat in der That den Wert 13 ergeben.

Somit liegt genügender Grund vor, auch für Argon die Gleichheit des Normal- und des Verbindungsgewichtes anzunehmen und diesem Element das Verbindungsgewicht 40 zuzuschreiben, wodurch die Formel des gasförmigen Argons Ar wird.

Im übrigen verhält sich das Argon den anderen Gasen ähnlich. Bei -187^0 verflüssigt es sich unter gewöhnlichem Drucke.

Unterwirft man das Argon im verdünnten Zustande elektrischen Entladungen, so zeigt sich ein sehr mannigfaltiges Linienspektrum. Je nach dem Druck und den elektrischen Bedingungen erhält man drei verschiedene Spektren, indem das Licht der Röhre blau, rot oder weiss aussieht.

Helium. Mit dem Namen Helium ist schon seit längerer Zeit ein unbekanntes Element bezeichnet worden, dessen Anwesenheit in der Sonnenatmosphäre man aus dem Vorkommen einer im Gelbgrün liegenden, sehr starken und konstanten Linie des Spektrums geschlossen hatte, die sich nicht auf irgend ein bekanntes irdisches Element zurückführen liess. Bei seinen Untersuchungen über das etwaige Vorkommen des Argons in Mineralien fand Ramsay, einer der Entdecker des Argons, in den Gasen, die sich beim Glühen gewisser Mineralien, z. B. Cleveït, entwickeln, die gleiche Linie auf, und stellte dann fest, dass sie von einem dem Argon ähnlichen Gase herrührte, das demgemäss den Namen Helium erhielt.

Helium findet sich in einigen seltenen Mineralien, die das Element Uran enthalten, und wird aus ihnen gewonnen, indem man sie erhitzt. Von etwa vorhandenem Stickstoff kann man es befreien, wie beim Argon angegeben ist; von dem zuweilen gleichzeitig anwesenden Argon muss es durch Diffusion mittels einer porösen Thonwand (S. 97) getrennt werden.

Helium ist ein sehr leichtes Gas, dessen Normalgewicht nur 4 ist; es ist also nur doppelt so schwer, wie Wasserstoff. Demgemäss liegt seine kritische Temperatur sehr niedrig. Es teilt im übrigen die Eigenschaften des Argons und hat insbesondere auch die kleine Molekularwärme 12, so dass man sein Verbindungsgewicht dem Normalgewicht gleich setzen muss. Mit diesem Werte $He = 4$ ist Helium nächst dem Wasserstoff das Element mit dem kleinsten Verbindungsgewicht, soweit bei einem Elemente, das keine bekannten Verbindungen bildet, von einem solchen die Rede sein kann.

Ferner ist in den Verdampfungsrückständen der flüssigen atmosphärischen Luft noch eine Anzahl ähnlicher Gase entdeckt worden, die durch ihre Spektren und ihre Dichten gekennzeichnet sind. Sie besitzen alle gleichfalls den niedrigen Wert der Molekularwärme und man hat daher bei allen das Normalgewicht gleich dem Verbindungsgewicht gesetzt. Ihre Namen sind Neon ($Ne = 20$), Krypton ($Kr > 45$) und Xenon ($X > 65$). An den beiden letzteren ist die Dichte noch nicht genau bestimmt worden, da sie nur in äusserst geringen Mengen in der Luft vorhanden sind.

Zwanzigstes Kapitel.

Kalium.

Allgemeines über die Chemie der Metalle. Obwohl die Zahl der metallischen Elemente sehr viel grösser ist, als die der nichtmetallischen, ist doch die Chemie derselben verhältnismässig einfacher und weniger mannigfaltig. Dies rührt daher, dass bei weitem die meisten und wichtigsten Verbindungen der Metalle salzartiger Natur sind. Nun haben wir allgemein gesehen, dass die Eigenschaften der Salze in ihren wässerigen Lösungen wesentlich durch die Eigenschaften ihrer Ionen bestimmt sind. Bildet also ein Metall wie z. B. das Silber nur eine Art von Kationen, so ist das Verhalten aller seiner Salze in wässeriger Lösung bekannt, wenn man das dieses Kations kennt; hierbei ist die Kenntnis der Anionen, die meist in der Chemie der Nichtmetalle behandelt worden sind, als gegeben vorausgesetzt.

Soweit es sich also um das Verhalten der wässerigen Lösungen handelt, ist mit der Kenntnis der Metallionen ihre Chemie im wesentlichen gegeben. Für die analytische Chemie kommen fast nur die wässerigen Lösungen in Frage, und zu deren Inhalt ist in der That fast nur noch die Angabe der Löslichkeitsverhältnisse gewisser schwerlöslicher Salze erforderlich, um die Grundlage der analytischen Chemie zu gewinnen. Für die allgemeine Chemie ist aber noch die Kenntnis der Verbindungen im festen Zustande, sowie der bei den Metallen gleichfalls vorhandenen nicht salzartigen oder indifferenten Verbindungen zuzufügen, wodurch eine grössere Mannigfaltigkeit entsteht.

Weitere Mannigfaltigkeiten ergeben sich aber an den Ionen selbst. Viele Metalle bilden nicht nur elementare Ionen von verschiedenen Eigenschaften, deren Verschiedenheiten mit verschiedener Wertigkeit zusammenhängen, sondern sie sind ferner fähig, mit anderen Elementen zusammengesetzte oder komplexe Ionen zu bilden, die besondere Eigenschaften haben. Hierdurch entstehen neue Stoffgruppen, und nach dieser Richtung entwickelt auch die anorganische Chemie eine sehr grosse Mannigfaltigkeit, die zur Zeit noch keineswegs erschöpft, ja vielfach kaum in den Grundzügen bekannt ist.

Im allgemeinen wird man sagen müssen, dass jedes Anion mit jedem Kation ein Salz wird bilden können. Vermöge einer allgemeinen Regel sind die meisten Salze in ihren verdünnten wässerigen Lösungen weitgehend in ihre Ionen zerfallen, so dass die Eigenschaften dieser Lösungen nur wenig von denen abweichen, die sich als die Summe der Eigenschaften ihrer Ionen ergeben. Wo daher spezifische Eigenschaften in Salzlösungen auftreten, die dieser Regel nicht entsprechen, da wird man mit Sicherheit schliessen können, dass die Dissociation des vorhandenen Salzes gering ist. Aus der verhältnismässig grossen Seltenheit solcher Ausnahmen ergiebt sich umgekehrt die grosse Allgemeinheit der eben ausgesprochenen Regel.

Bei den nachstehenden Beschreibungen der verschiedenen Metalle wird daher ein Hauptgewicht darauf gelegt werden, die Ionen anzugeben, welche aus ihnen entstehen können, und die für deren Kennzeichnung wesentlichen Eigenschaften hervorzuheben. Hierdurch sind im allgemeinen bereits die Mittel zur Kennzeichnung und Bestimmung der Metalle gegeben. Daran schliesst sich dann die Chemie derjenigen festen Verbindungen der Metalle, welche nach irgend einer Seite wichtig genug sind, um in diesem elementaren Werke erwähnt zu werden.

Kalium. Während die Kenntnis einiger Kaliumverbindungen sich fast bis in die ältesten Kulturdenkmäler zurückverfolgen lässt, ist die Kennzeichnung der Kaliumverbindungen als der Abkömmlinge eines besonderen Elements erst gegen Ende des achtzehnten Jahrhunderts durch Marggraf ausgeführt worden. Wegen der Darstellung des Kaliumkarbonats aus dem Weinstein, der sich bei der Weingärung in den Fässern absetzt, nannte man es das vegetabilische Alkali im Gegensatz zum mineralischen Alkali, dem Natriumkarbonat oder der Soda. Dass das Kaliumhydroxyd oder Kali kein einfacher Stoff sei, obwohl man es nicht zerlegen konnte, war lange vermutet worden; der thatsächliche Nachweis, dass den Kaliumverbindungen ein metallisches Element zu Grunde liegt, ist aber erst 1807 durch H. Davy geführt worden, der durch die eben erst erfundene Voltasche Säule das Kaliumhydroxyd mittels des elektrischen Stromes zerlegte.

Nachdem es auf diesem Wege hergestellt worden war, fand man auch bald seine Gewinnung durch rein chemische Mittel auf, die lange Zeit hindurch die einzig angewendete blieb. Die wichtigste dieser Reaktionen ist die Erhitzung des Kaliumkarbonats mit Kohle: es entsteht Kohlenoxyd und metallisches Kalium, welches verdampft und unter Steinöl verdichtet wird: $K_2CO_3 + 2C = 2K + 3CO$. In neuester Zeit ist man wieder zur elektrischen Gewinnung zurückgekehrt, da man jetzt die erforderliche elektrische Energie in beliebigem Betrage wohlfeil herstellen kann.

Kalium ist ein silberweisses Metall, dessen Schmelzpunkt bei 62° liegt, und das schon bei Zimmertemperatur so weich ist, dass es sich kneten und leicht mit dem Messer schneiden lässt. Bei 720° verdampft es; der Dampf ist blaugrün gefärbt. Man kann die Farbe sichtbar

machen, wenn man das Metall in einer Glasröhre erhitzt, die mit einem sauerstofffreien Gase oder Dampfe gefüllt ist; doch bleibt die Erscheinung nur einen Augenblick sichtbar, da der Kaliumdampf schnell das Glas angreift und es unter Abscheidung von Silicium mit einer schwarzen Schicht bedeckt.

Mit Sauerstoff verbindet sich Kalium überaus leicht, so dass es fast alle sauerstoffhaltigen Stoffe zersetzt. An der Luft läuft es daher unter Mitwirkung des Wasserdampfes sofort an, indem es sich mit einer Schicht seines Hydroxyds bedeckt, und man kann seinen Metallglanz nur unmittelbar nach der Herstellung einer frischen Fläche sehen. Hat man es in eine luftleere oder mit Wasserstoff gefüllte Röhre eingeschlossen, so kann man durch Schmelzen die metallische Oberfläche sichtbar machen und sie dauernd erhalten.

Wegen dieser Eigenschaft muss Kalium so aufbewahrt werden, dass der Sauerstoff keinen Zutritt findet. Grössere Mengen werden in Blechbüchsen verlötet; kleinere bewahrt man unter Steinöl (Petroleum) auf, da diese Flüssigkeit sauerstofffrei ist. Indessen löst sie gasförmigen Sauerstoff auf, und das Kalium überzieht sich unter Steinöl bald mit einer graubraunen Kruste, die aber nur sehr langsam dicker wird und das Metall ziemlich erfolgreich schützt.

* Sehr bemerkenswert ist, dass Kalium in ganz trockenem Sauerstoff sich nicht (d. h. sehr langsam) oxydiert, während die kleinste Menge Wasser alsbald eine schnelle Reaktion hervorruft. Von solchen katalytischen Beschleunigungen oxydierender Vorgänge durch die Anwesenheit von Wasser sind uns bereits früher (S. 405) Beispiele entgegengetreten. Man darf das Verhalten trotz seiner grossen Verbreitung nicht für ganz allgemein ansehen, denn es sind Oxydationsvorgänge nachgewiesen worden (z. B. die Verbindung des Stickoxyds mit Sauerstoff, S. 332), die auch zwischen sorgfältigst getrockneten Bestandteilen mit unverminderter Geschwindigkeit erfolgen.

Über die Bestimmung des Verbindungsgewichtes des Kaliums ist das wesentliche bereits beim Chlor (S. 230) mitgeteilt worden. Es beträgt $K = 39{\cdot}14$.

Kaliumion. Das Kalium vermag nur eine einzige Art Ionen zu bilden, das einwertige Kaliumion $K^{\cdot}$. Vom metallischen Kalium aus erfolgt diese Reaktion mit der grössten Leichtigkeit und Energie. Die chemischen Eigenschaften dieses Metalls sind wesentlich hierdurch bedingt, denn es reagiert auf die anderen Stoffe in solchem Sinne, dass es in Kaliumion übergeht, d. h. ein Salz bildet. Da ferner der Übergang eines festen Salzes in ein gelöstes im allgemeinen nur eine geringe Energieänderung bedingt, so ist es für diese Reaktionen des Kaliums nicht wesentlich, ob dabei ein gelöstes oder ein festes Salz entsteht.

Einzelne Beispiele solcher Reaktionen sind bereits erwähnt worden; es sei an die Gewinnung von Silicium und Bor aus ihren Halogenverbindungen erinnert. Da hierbei die Halogenverbindungen des Kaliums,

d. h. Salze desselben entstehen, so fallen sie unter den eben ausgesprochenen Satz.

Die Wärmemenge, welche bei der Bildung des Kaliumions aus dem Metall frei wird, ist sehr gross; sie ergiebt sich nach den S. 208 dargelegten Grundlagen zu 259 J.

Addiert man diese Wärmemenge zu der Bildungswärme eines Anions, so giebt die Summe die Bildungswärme des Salzes in verdünnter wässeriger Lösung. Um hieraus die Bildungswärme des festen Salzes zu erhalten, hat man nur die Lösungswärme abzuziehen, bez. ihren Zahlenwert zuzufügen, wenn die Lösung unter Wärmeaufnahme erfolgt, wie das bei den Kaliumsalzen vorwiegend der Fall ist.

Die wässerigen Lösungen, welche Kaliumion enthalten, sind farblos, wenn nicht eine andere farbige Verbindung zugegen ist, und zeigen auch keine andere auffallende Eigenschaft. Den höheren Tieren gegenüber ist Kaliumion in grösserer Konzentration giftig; in geringer ist es dagegen ein unentbehrlicher Bestandteil des Organismus. Bei den Wirbeltieren ist es namentlich in den roten Blutkörpern enthalten.

Die Erkennung von Kaliumion in Lösungen erfolgt mit Hilfe einiger Säuren, welche schwerlösliche Kaliumsalze zu bilden vermögen. Setzt man beispielsweise eine Lösung von Überchlorsäure zu einer Kaliumion enthaltenden Lösung, so fällt, falls die Lösung in Bezug auf das letztere nicht zu verdünnt ist, alsbald ein krystallinischer Niederschlag von schwerlöslichem Kaliumperchlorat nieder. Das gleiche geschieht auf Zusatz einer Lösung von Natriumperchlorat. Um die hier auftretenden Vorgänge richtig zu verstehen, sollen einige allgemeine Betrachtungen vorausgeschickt werden.

Löslichkeit. Unter Löslichkeit versteht man das Verhältnis zwischen der Menge des gelösten Stoffes und der des Lösungsmittels in einer gesättigten Lösung. Die hier benutzten Begriffe sind zwar schon früher (S. 220) erwähnt worden; doch sind bei Anwesenheit mehrerer Salze die Verhältnisse ein wenig verwickelter, so dass sie im Zusammenhange nochmals betrachtet werden sollen.

Bringt man einen festen Stoff und eine Flüssigkeit zusammen[1]), so geht von dem festen Stoffe eine gewisse Menge in die Flüssigkeit über. Dieser Vorgang findet nicht unbegrenzt statt, sondern er setzt sich selbst ein Ziel, denn nachdem eine gewisse Menge des festen Stoffes gelöst ist, hört der weitere Übergang auf und die Lösung ist „gesättigt".

Ein wesentlicher Punkt ist, dass die Sättigung in Bezug auf einen bestimmten festen Stoff definiert ist und sich ändert, wenn sich

[1]) Lösungen können sich aus Stoffen aller drei Formarten bilden und können in allen drei Formarten auftreten, so dass es feste, flüssige und gasförmige Lösungen fester, flüssiger und gasförmiger Stoffe geben kann. Unter diesen ragen aber die flüssigen Lösungen fester Stoffe an Bedeutung so hervor, dass die Erörterungen zunächst auf sie beschränkt werden sollen.

dieser feste Stoff ändert. Die verschiedenen polymorphen Formen eines gegebenen Stoffes z. B. haben also demselben Lösungsmittel gegenüber verschiedene Sättigungskonzentrationen. Es besteht hier die allgemeine Regel, dass die Löslichkeit der beständigsten Form immer die kleinste ist, und dass die unbeständigeren Formen nach Massgabe ihrer Unbeständigkeit immer löslicher sind (S. 266).

Lösungen, deren Konzentration geringer ist, als die der gesättigten Lösung, heissen ungesättigt; solche mit grösserer Konzentration übersättigt.* Beide Arten Lösung sind für sich beständig, die ungesättigten Lösungen unbegrenzt, die übersättigten innerhalb gewisser Grenzen, die von der Natur der Stoffe und der Temperatur abhängen. Bringt man aber eine ungesättigte Lösung mit dem festen Stoffe in Berührung, so geht von diesem soviel in Lösung, bis die der Sättigung entsprechende Konzentration hergestellt ist. Im Falle der übersättigten Lösung scheidet sich soviel von dem festen Stoffe aus, dass dasselbe Ziel erreicht wird.

* Hieraus geht u. a. hervor, dass eine Lösung, die in Bezug auf eine unbeständige Form eines polymorphen Stoffes gesättigt ist, in Bezug auf die beständige Form desselben Stoffes übersättigt sein muss und umgekehrt. Daraus ergiebt sich, dass, wenn beide Stoffe nebeneinander sich unter einem Lösungsmittel befinden, kein Gleichgewichtszustand eintreten kann, da sich die beständige Form abscheiden und die unbeständige auflösen muss. Ein Gleichgewicht ist erst möglich, nachdem die unbeständige Form ganz verschwunden und in die beständige übergegangen ist. Dies erklärt den beschleunigenden Einfluss, welchen jedes Lösungsmittel auf derartige Umwandlungen hat.

Wird der Übersättigungsgrad gesteigert (z. B. durch Abkühlen der Lösung eines Stoffes, dessen Löslichkeit mit der Temperatur zunimmt), so geht die Lösung aus dem Zustande, wo sie freiwillig nichts abscheidet, in den über, wo auch ohne die Gegenwart der festen Phase die Abscheidung eintritt. Man nennt den ersten Zustand den metastabilen, den zweiten den labilen. Die Grenze zwischen beiden Zuständen ist schwer zu bestimmen, doch sind die ausgeprägten Formen beider Zustände leicht nachzuweisen.

Wenn man zu einer gesättigten Lösung kleine Mengen irgend eines anderen Stoffes setzt, so ändert sich das Gleichgewicht im allgemeinen nur wenig, d. h. die Lösung bleibt nahezu gesättigt.

In einzelnen Fällen scheinen grosse Abweichungen von dieser Regel vorhanden zu sein. So ist bereits S. 236 erwähnt worden, dass die Löslichkeit des Jods in reinem Wasser sehr klein ist, dass man aber grosse Mengen von Jod in Wasser auflösen kann, wenn dieses Jodion enthält. An gleicher Stelle ist die Erklärung hierfür bereits dahin gegeben worden, dass in den so entstehenden Lösungen nicht Jod als solches gelöst ist, sondern verbunden mit Jodion zu dem neuen Ion J_3'. Dies ist seinerseits teilweise in gewöhnliches Jodion J' und freies Jod J_2 zer-

fallen, und letzteres ist in solcher Konzentration vorhanden, als der Löslichkeit in reinem Wasser entspricht.

Man wird also bei ähnlichen Erscheinungen, die sich als scheinbare Vermehrungen der Löslichkeit kennzeichnen, stets den Schluss ziehen können, dass der in die Lösung gegangene Stoff eine Änderung erfahren hat, durch den seine wirkliche Konzentration kleiner geworden ist, als seine scheinbare.

Ausser solchen Vermehrungen der Löslichkeit beobachtet man aber auch Verminderungen derselben. Diese treten namentlich bei Salzen unter ganz bestimmten Verhältnissen auf, und auf deren Betrachtung wollen wir jetzt übergehen.

Verhalten der Salze. Den allgemeinen Gesetzen der Löslichkeit gemäss verhalten sich auch zunächst die Salze, obwohl bei ihnen der Lösungsvorgang ein verwickelterer ist, da sie nicht unverändert in Lösung gehen, sondern teilweise in Ionen zerfallen. Die Erfahrung lehrt aber, dass auch für sie bei jeder Temperatur eine bestimmte Löslichkeit besteht, und dass geringe Zusätze fremder Stoffe im allgemeinen keinen erheblichen Einfluss auf die Löslichkeit haben.

In sehr bedeutendem Masse wird aber ein Einfluss durch solche fremde Salze ausgeübt, welche ein Ion mit dem fraglichen Salze gemein haben.

Stellt man beispielsweise eine gesättigte Lösung des schwerlöslichen Kaliumperchlorats (S. 226) her, so kann man sie mit Lösungen anderer Salze, wie Chlornatrium, Magnesiumsulfat u. s. w. versetzen, ohne dass eine Fällung eintritt. Fügt man aber eine Lösung irgend eines Kaliumsalzes, z. B. Kaliumchlorid, oder eines Perchlorats, z. B. Überchlorsäure oder Natriumperchlorat hinzu, so entsteht alsbald ein deutlicher Niederschlag von Kaliumperchlorat.

Diese Erscheinung ist allgemein; jede gesättigte Lösung eines Salzes wird übersättigt in Bezug auf dieses Salz, wenn man in der Lösung die Konzentration eines ihrer Ionen vermehrt. Ob sich dann dieses Salz ausscheidet, hängt davon ab, ob die entstehende übersättigte Lösung dies in solchem Masse ist, dass die freiwillige Bildung der festen Phase eintritt, oder ob sie noch im metastabilen (S. 122) Gebiete bleibt. Diese Verhältnisse werden durch die Natur des Salzes und den Betrag der Übersättigung bestimmt.

Ferner erhält man eine übersättigte Lösung von Kaliumperchlorat, wenn man die Lösung eines beliebigen Kaliumsalzes mit der eines Perchlorats zusammenbringt, d. h. wenn in derselben Lösung Kaliumion und Perchloration zusammentreffen. Ist die Konzentration der beiden Ionen nicht allzu klein, so ist auch alsbald die metastabile Grenze überschritten, und das feste Salz scheidet sich aus.

Man wird also allgemein den Schluss aussprechen können, dass wenn die Ionen eines schwerlöslichen Salzes in einer Lösung zusammentreffen, dieses Salz sich ausscheiden wird, wenn seine mestastabile Grenze über-

schritten ist. Für diese Ausscheidung sind beide Ionen wesentlich, doch lehrt der Versuch mit der gesättigten Lösung von Kaliumperchlorat, dass sich die beiden Ionen in ihrer Konzentration gegenseitig vertreten können. Denn wenn aus einer Lösung, die in Bezug auf reines Kaliumperchlorat gesättigt war, dieses Salz sich ausscheidet, wenn man das Perchloration vermehrt, ohne das Kaliumion zu vermehren, so muss in der nachbleibenden Lösung viel weniger Kaliumion enthalten sein, als in der ersten gesättigten Lösung. Eine ähnliche Überlegung gilt für den zweiten Versuch. Während also die Lösung eines einheitlichen Stoffes nur bei einer bestimmten Konzentration der Lösung gesättigt sein kann, ist die Sättigung der Lösung eines Salzes bei sehr verschiedenen Konzentrationen seiner Ionen möglich, nur muss, wenn die eine Konzentration zunimmt, die andere entsprechend abnehmen.

Theorie des Lösungsgleichgewichtes. Die eben geschilderten Verhältnisse ergeben sich als notwendige Folgen des Massenwirkungsgesetzes, wenn man die Ionen der Salze als selbständige Bestandteile betrachtet.

Nehmen wir den einfachsten Fall eines aus zwei einwertigen Ionen bestehenden Salzes, und nennen die Konzentrationen der beiden Ionen a und b, die des nicht zerfallenen Anteils c, so muss für jede Lösung des Salzes nach dem allgemeinen Massenwirkungsgesetz (S. 334) die Gleichung bestehen

$$a \, . \, b = k \, . \, c.$$

Hierin ist k die „Gleichgewichtskonstante", die noch von der Temperatur abhängt.

Auch für die gesättigte Lösung muss dieselbe Gleichung gelten. Bezeichnet man die entsprechenden Werte mit a_0, b_0, c_0, so geht die Gleichung über in

$$a_0 \, . \, b_0 = k \, . \, c_0.$$

Auf der rechten Seite dieser Gleichung stehen Werte, die bei gegebener Temperatur konstant sind. In dem Falle, dass man einfach ein Salz in Wasser auflöst, entstehen beide Ionen in gleicher Konzentration[1]), und daher hat auch $a_0 = b_0 = \sqrt{kc_0}$ einen bestimmten Wert. Dieser Wert ist mit der Temperatur veränderlich und daher verhält sich die Löslichkeit reiner Salze ganz den oben entwickelten allgemeinen Gesetzen gemäss.

Sind dagegen beide Ionen in verschiedener Konzentration zugegen, wie beim Vermischen der Lösungen verschiedener Salze, so ist für das Gleichgewicht erforderlich, dass das Produkt der beiden Konzentrationen $a_0 b_0$ einen ganz bestimmten Wert annimmt. Je grösser also die eine Konzentration ist, um so kleiner muss die andere sein, damit Gleich-

[1]) Die Konzentration ist hier, wie immer in Gleichgewichtsgleichungen, nach Molen im Liter zu messen. Im System wäre es richtiger, Mole im ccm zu rechnen (S. 333); da hierdurch aber sehr kleine Zahlen entstehen, so ist es praktischer, die abgeleitete Einheit Mol/Liter zu benutzen.

gewicht eintritt. Man nennt daher das Produkt $a_0 b_0$, welches dem Gleichgewicht entspricht, das Löslichkeitsprodukt. Es ist bei schwerlöslichen Salzen klein, bei leichtlöslichen gross. Ist in einer Lösung das Produkt vorhandener Ionen grösser, als das Löslichkeitsprodukt des entsprechenden Salzes, so ist die Lösung in Bezug auf dies Salz übersättigt, und es muss sich soviel von demselben im festen Zustande ausscheiden, bis in der nachbleibenden Lösung der Wert des Löslichkeitsproduktes erreicht ist.

Ist das Produkt a.b in einer Lösung kleiner, als das Löslichkeitsprodukt des entsprechenden Salzes, so wirkt sie auflösend auf das feste Salz.

In diesen einfachen Sätzen ist die ganze Theorie der Fällung und Lösung der salzartigen Niederschläge enthalten. So einfach sie erscheint, so mannigfaltig sind ihre Anwendungen, und es wird sich in der Folge noch häufig Gelegenheit finden, die durch diese Formel gegebene Aufklärung zu benutzen.

*Bei 15° löst sich beispielsweise in einem Liter 15·4 g oder 0·111 Mol Kaliumperchlorat. Da diese verdünnte Lösung fast völlig in ihre Ionen zerfallen ist, so ist auch $a_0 = 0{\cdot}111$ und $b_0 = 0{\cdot}111$. Daraus folgt $a_0 b_0 = k c_0 = 0{\cdot}0123$.

*Nun sei eine Lösung gegeben, welche 0·5 Mol Kaliumion im Liter enthalte, und wir setzen dazu ein gleiches Volum einer Lösung von Überchlorsäure, welche ein Mol im Liter enthält. Dadurch geht die Konzentration des Kaliumions auf 0·25, die des Perchlorations auf 0·5 herab; das Produkt der beiden ist also 0·125. Dieser Wert ist um ein Vielfaches grösser, als der oben gefundene Wert 0·0123, welcher dem Gleichgewicht des Kaliumperchlorats gegenüber einer wässerigen Lösung entspricht. Damit sich das Gleichgewicht herstellt, muss sich soviel des festen Salzes ausscheiden, bis das Produkt der nachbleibenden Konzentrationen den Wert 0·0123 erreicht hat.

*Nun verschwinden bei der Ausscheidung des festen Salzes beide Ionen in gleicher Menge. Nennt man x die in Molen gemessene Menge des festen Salzes, die sich ausscheiden wird, so muss $(a-x)(b-x) = 0{\cdot}0123$ sein. Da nach der Annahme $a = 0{\cdot}25$ und $b = 0{\cdot}5$ war, so folgt $x = 0{\cdot}208$, d. h. es scheidet sich der grösste Teil des Kaliumions aus, da nur die Menge $a - x = 0{\cdot}042$, d. h. ein Sechstel der ursprünglichen Menge hinterbleibt.

*Die vorstehend dargelegten Beziehungen nehmen eine verwickeltere Beschaffenheit an, wenn es sich nicht mehr um Salze aus einwertigen Ionen handelt. Da aber die allgemeinen Verhältnisse dadurch nicht geändert werden, sondern nur die Zahlengesetze, so bedarf es zunächst keiner Darlegung der entsprechenden Formeln.

Andere Reaktionen auf Kaliumion. Die Zahl der schwerlöslichen Kaliumsalze ist beschränkt, so dass es nicht viele Fällungsreaktionen für Kaliumion giebt. Für analytische Zwecke werden

besonders zwei Säuren benutzt, deren Kaliumsalze schwerlöslich sind, Weinsäure und Chlorplatinwasserstoffsäure.

Weinsäure ist eine organische Verbindung von der Formel $H_2C_4O_6H_4$; zwei Wasserstoffe sind vorausgeschrieben, um anzudeuten, dass sie eine zweibasische Säure ist. Sie bildet daher ein saures und ein neutrales Kaliumsalz; von diesen ist nur das erste schwerlöslich. Versetzt man eine Lösung, die Kaliumion enthält, mit Weinsäurelösung, so fällt das Salz $KHC_4O_6H_4$ als ein krystallinisches Pulver nieder.

Hierbei sind indessen einige Umstände zu beachten, welche für den Erfolg der Reaktion wesentlich sind.

Zunächst ist Weinsäure keine starke Säure; ihre Lösungen enthalten vorwiegend nichtdissociierte Weinsäure und daneben die Ionen $H^{\cdot}$ und $HC_4O_6H_4'$. Letztere sind dafür entscheidend, dass beim Zusammentreffen mit Kaliumion sich der schwerlösliche Niederschlag bildet; alle Ursachen, welche die Konzentration des Weinsäureions vermindern, werden also auch die Entstehung des Niederschlages schädigen und die Reaktion unempfindlicher machen.

Von solchen Einflüssen kommt namentlich Wasserstoffion in Frage. Setzt man Weinsäure zu einer kaliumhaltigen Lösung, die daneben reichlich Wasserstoffion enthält, so tritt dieses mit dem vorhandenen Weinsäureion zu nichtdissociierter Weinsäure zusammen, und die Konzentration des nachbleibenden Weinsäureions kann leicht unter den für die Fällung erforderlichen Wert fallen. Aus dem gleichen Grunde wirken starke Säuren, z. B. Chlorwasserstoffsäure, lösend auf den Niederschlag. Sie vernichten in der gesättigten Lösung das vorhandene Weinsäureion, indem sie ihren Wasserstoff zur Bildung nichtdissociierter Weinsäure darbieten, und es muss daher weiteres weinsaures Kalium in Lösung gehen, um das Gleichgewicht herzustellen.

Eine solche Wirkung kann offenbar nur eintreten, wenn das fragliche Anion das einer schwachen, d. h. wenig dissociierten Säure ist, da das einer starken, welches keine Neigung zur Verbindung mit Wasserstoff hat, durch die Anwesenheit von Wasserstoffion nicht erheblich geändert wird. Deshalb wird z. B. auch die Löslichkeit des Kaliumperchlorats und die des gleich zu erwähnenden Kaliumsalzes der Platinchlorwasserstoffsäure durch die Anwesenheit von starken Säuren, d. h. Wasserstoffion, nicht merklich geändert. Man kann sich daher die Regel merken, dass die schwerlöslichen Salze **schwacher** Säuren meist in **starken** Säuren löslich sind, nicht aber die schwerlöslichen Salze starker Säuren.

*Wenn also eine saure Lösung vorliegt, in welcher man mit Weinsäure nach Kaliumion suchen will, so muss man die Konzentration des Wasserstoffions möglichst gering machen. Dies kann dadurch geschehen, dass man die Lösung sorgfältig unter Benutzung von Lackmus mit einer anderen Base, z. B. Natron, neutralisiert. Man gelangt jedoch schneller zum Ziel, wenn man eine unbestimmte Menge des Natriumsalzes einer

schwachen Säure, z. B. der Essigsäure, zufügt. Das in einer solchen Lösung vorhandene Anion der Essigsäure verbindet sich dann mit dem grössten Teil des vorhandenen Wasserstoffions zu nichtdissociierter Essigsäure, und der nachbleibende Betrag von Wasserstoffion wird auf einen unschädlichen Wert gebracht. Von diesem Verfahren des Abschwächens des Wasserstoffions wird in der Chemie ein sehr ausgiebiger Gebrauch gemacht, und es wird sich wiederholt Gelegenheit ergeben, auf das Verfahren zurückzukommen.

* Ein weiterer Umstand, welcher bei der Prüfung auf Kaliumion mit Weinsäure in Frage kommt, ist die Ausdauer, mit welcher sich übersättigte Lösungen des sauren weinsauren Kaliums halten. Auch wenn das Löslichkeitsprodukt ziemlich erheblich überschritten ist, entsteht zunächst kein Niederschlag, so dass es aussieht, als wenn kein Kaliumion anwesend wäre. Schüttelt man die Flüssigkeit heftig, so scheidet sich das Salz schneller ab; noch sicherer wirkt die Zufügung von „Keimen“, d. h. äusserst geringer Spuren des festen Salzes. Man erhält ein geeignetes Präparat, wenn man etwas saures weinsaures Kalium mit dem hundertfachen Gewicht eines löslichen Stoffes, z. B. Natriumnitrat sehr fein zusammenreibt; setzt man zu der auf Kaliumion zu prüfenden Flüssigkeit, nachdem man Weinsäure zugefügt hat, eine ganz geringe Menge dieses Gemisches und schüttelt gut um, so ist jede Übersättigung unmöglich, und wenn das Löslichkeitsprodukt überschritten war, so erfolgt auch sicher ein Niederschlag.

Ein anderes, namentlich für quantitative Bestimmungen viel benutztes Fällungsreagens auf Kaliumion ist die Platinchlorwasserstoffsäure, häufig fälschlich Platinchlorid genannt. Sie ist eine Verbindung von der Zusammensetzung H_2PtCl_6 und erweist sich daher der Formel nach als ähnlich der Siliciumfluorwasserstoffsäure, H_2SiFl_6 (S. 434). Auch darin besteht eine Ähnlichkeit, dass beide mit Kaliumion schwerlösliche Salze geben; während aber die Siliciumfluorwasserstoffsäure ein solches Salz auch mit Natriumion giebt und daher zur Trennung der beiden Elemente nicht benutzt werden kann, so ist das Natriumplatinchlorid im Gegensatz zum Kaliumplatinchlorid sehr leicht in Wasser und in Weingeist löslich.

Wird daher Platinchlorwasserstoffsäure zu einer Lösung gebracht, welche Kaliumion enthält, so tritt schon bei sehr kleinen Konzentrationen des ersteren eine Überschreitung des Löslichkeitsproduktes ein und das Salz K_2PtCl_6 scheidet sich in Gestalt eines gelben Niederschlages aus, der unter dem Mikroskop sich als aus regelmässigen, durchsichtigen Oktaëdern gebildet erweist. Durch einen Zusatz von Alkohol kann man die Reaktion sehr viel empfindlicher machen, da das Salz in Alkohol sehr viel schwerer löslich ist, als in Wasser.

Da die Platinchlorwasserstoffsäure eine stark dissociierte Säure von der Ordnung der Chlorwasserstoffsäure ist, so kommt es auch nicht auf die Anwesenheit oder Abwesenheit von Wasserstoffion an, wie bei der Weinsäure.

besonders zwei Säuren benutzt, deren Kaliumsalze schwerlöslich sind. Weinsäure und Chlorplatinwasserstoffsäure.

Weinsäure ist eine organische Verbindung von der Formel $H_2C_4O_6H_4$: zwei Wasserstoffe sind vorausgeschrieben, um anzudeuten, dass sie eine zweibasische Säure ist. Sie bildet daher ein saures und ein neutrales Kaliumsalz; von diesen ist nur das erste schwerlöslich. Versetzt man eine Lösung, die Kaliumion enthält, mit Weinsäurelösung, so fällt das Salz $KHC_4O_6H_4$ als ein krystallinisches Pulver nieder.

Hierbei sind indessen einige Umstände zu beachten, welche für den Erfolg der Reaktion wesentlich sind.

Zunächst ist Weinsäure keine starke Säure; ihre Lösungen enthalten vorwiegend nichtdissociierte Weinsäure und daneben die Ionen $H^{\cdot}$ und $HC_4O_6H_4'$. Letztere sind dafür entscheidend, dass beim Zusammentreffen mit Kaliumion sich der schwerlösliche Niederschlag bildet; alle Ursachen, welche die Konzentration des Weinsäureions vermindern, werden also auch die Entstehung des Niederschlages schädigen und die Reaktion unempfindlicher machen.

Von solchen Einflüssen kommt namentlich Wasserstoffion in Frage. Setzt man Weinsäure zu einer kaliumhaltigen Lösung, die daneben reichlich Wasserstoffion enthält, so tritt dieses mit dem vorhandenen Weinsäureion zu nichtdissociierter Weinsäure zusammen, und die Konzentration des nachbleibenden Weinsäureions kann leicht unter den für die Fällung erforderlichen Wert fallen. Aus dem gleichen Grunde wirken starke Säuren, z. B. Chlorwasserstoffsäure, lösend auf den Niederschlag. Sie vernichten in der gesättigten Lösung das vorhandene Weinsäureion, indem sie ihren Wasserstoff zur Bildung nichtdissociierter Weinsäure darbieten, und es muss daher weiteres weinsaures Kalium in Lösung gehen, um das Gleichgewicht herzustellen.

Eine solche Wirkung kann offenbar nur eintreten, wenn das fragliche Anion das einer schwachen, d. h. wenig dissociierten Säure ist, da das einer starken, welches keine Neigung zur Verbindung mit Wasserstoff hat, durch die Anwesenheit von Wasserstoffion nicht erheblich geändert wird. Deshalb wird z. B. auch die Löslichkeit des Kaliumperchlorats und die des gleich zu erwähnenden Kaliumsalzes der Platinchlorwasserstoffsäure durch die Anwesenheit von starken Säuren, d. h. Wasserstoffion, nicht merklich geändert. Man kann sich daher die Regel merken, dass die schwerlöslichen Salze **schwacher** Säuren meist in **starken** Säuren löslich sind, nicht aber die schwerlöslichen Salze starker Säuren.

*Wenn also eine saure Lösung vorliegt, in welcher man mit Weinsäure nach Kaliumion suchen will, so muss man die Konzentration des Wasserstoffions möglichst gering machen. Dies kann dadurch geschehen, dass man die Lösung sorgfältig unter Benutzung von Lackmus mit einer anderen Base, z. B. Natron, neutralisiert. Man gelangt jedoch schneller zum Ziel, wenn man eine unbestimmte Menge des Natriumsalzes einer

schwachen Säure, z. B. der Essigsäure, zufügt. Das in einer solchen Lösung vorhandene Anion der Essigsäure verbindet sich dann mit dem grössten Teil des vorhandenen Wasserstoffions zu nichtdissociierter Essigsäure, und der nachbleibende Betrag von Wasserstoffion wird auf einen unschädlichen Wert gebracht. Von diesem Verfahren des Abschwächens des Wasserstoffions wird in der Chemie ein sehr ausgiebiger Gebrauch gemacht, und es wird sich wiederholt Gelegenheit ergeben, auf das Verfahren zurückzukommen.

*Ein weiterer Umstand, welcher bei der Prüfung auf Kaliumion mit Weinsäure in Frage kommt, ist die Ausdauer, mit welcher sich übersättigte Lösungen des sauren weinsauren Kaliums halten. Auch wenn das Löslichkeitsprodukt ziemlich erheblich überschritten ist, entsteht zunächst kein Niederschlag, so dass es aussieht, als wenn kein Kaliumion anwesend wäre. Schüttelt man die Flüssigkeit heftig, so scheidet sich das Salz schneller ab; noch sicherer wirkt die Zufügung von „Keimen", d. h. äusserst geringer Spuren des festen Salzes. Man erhält ein geeignetes Präparat, wenn man etwas saures weinsaures Kalium mit dem hundertfachen Gewicht eines löslichen Stoffes, z. B. Natriumnitrat sehr fein zusammenreibt; setzt man zu der auf Kaliumion zu prüfenden Flüssigkeit, nachdem man Weinsäure zugefügt hat, eine ganz geringe Menge dieses Gemisches und schüttelt gut um, so ist jede Übersättigung unmöglich, und wenn das Löslichkeitsprodukt überschritten war, so erfolgt auch sicher ein Niederschlag.

Ein anderes, namentlich für quantitative Bestimmungen viel benutztes Fällungsreagens auf Kaliumion ist die Platinchlorwasserstoffsäure, häufig fälschlich Platinchlorid genannt. Sie ist eine Verbindung von der Zusammensetzung H_2PtCl_6 und erweist sich daher der Formel nach als ähnlich der Siliciumfluorwasserstoffsäure, H_2SiFl_6 (S. 434). Auch darin besteht eine Ähnlichkeit, dass beide mit Kaliumion schwerlösliche Salze geben; während aber die Siliciumfluorwasserstoffsäure ein solches Salz auch mit Natriumion giebt und daher zur Trennung der beiden Elemente nicht benutzt werden kann, so ist das Natriumplatinchlorid im Gegensatz zum Kaliumplatinchlorid sehr leicht in Wasser und in Weingeist löslich.

Wird daher Platinchlorwasserstoffsäure zu einer Lösung gebracht, welche Kaliumion enthält, so tritt schon bei sehr kleinen Konzentrationen des ersteren eine Überschreitung des Löslichkeitsproduktes ein und das Salz K_2PtCl_6 scheidet sich in Gestalt eines gelben Niederschlages aus, der unter dem Mikroskop sich als aus regelmässigen, durchsichtigen Oktaëdern gebildet erweist. Durch einen Zusatz von Alkohol kann man die *Reaktion sehr viel empfindlicher machen, da das Salz in Alkohol sehr viel schwerer löslich ist, als in Wasser.

Da die Platinchlorwasserstoffsäure eine stark dissociierte Säure von der Ordnung der Chlorwasserstoffsäure ist, so kommt es auch nicht auf die Anwesenheit oder Abwesenheit von Wasserstoffion an, wie bei der Weinsäure.

Kaliumhydroxyd. Bringt man Kalium mit Wasser in Berührung, so wirkt es heftig darauf ein; es wird Wasserstoff entwickelt, der gewöhnlich sich infolge der entstandenen hohen Temperatur entzündet, und das Kalium geht in Kaliumhydroxyd über: $2H_2O + 2K = 2KOH + H_2$.

Die Flamme des verbrennenden Wasserstoffs sieht rötlich violett aus; dies rührt vom Kalium her, welches den Flammen, in denen es anwesend ist, diese Farbe erteilt. Das entstehende Kaliumhydroxyd löst sich gewöhnlich nicht gleich im Wasser auf, sondern bildet eine geschmolzene glühende Kugel, die vom Wasser infolge ihrer hohen Temperatur nicht benetzt wird; ist alles Kalium verbraucht und die Flamme verlöscht, so schwimmt die Kugel noch einige Zeit auf dem Wasser umher, bis ihre Temperatur hinreichend gesunken ist, dass Benetzung eintritt. Dann löst sie sich unter so bedeutender Wärmeentwickelung, dass sich unter Explosion Wasserdampf bildet und kleine Teile der heissen Masse nach allen Seiten geschleudert werden. Da das Kaliumhydroxyd stark ätzend wirkt, können diese Teilchen bedeutenden Schaden anrichten, und man muss durch rechtzeitiges Bedecken des Gefässes dafür sorgen, dass sie sich nicht verbreiten können.

Viel mässiger erfolgt die Einwirkung des Kaliums auf das Wasser, wenn das Metall in Quecksilber gelöst ist. Man nennt diese Lösung Kaliumamalgam (Amalgam ist der allgemeine Name für solche Metalllegierungen, die Quecksilber enthalten) und stellt es im Laboratorium durch Auflösen von metallischem Kalium in Quecksilber her; hierbei werden ziemlich bedeutende Wärmemengen frei.

Im Grossen wird Kaliumhydroxyd durch die Einwirkung von Kaliumamalgam auf Wasser gewonnen, indem man das dazu erforderliche Amalgam auf elektrischem Wege herstellt. Unterwirft man eine Lösung von Chlorkalium der Elektrolyse, so geht Chlor zur Anode und Kalium zur Kathode. Bildet man die letztere aus metallischem Quecksilber, so löst sich das Kalium in diesem auf und bildet Kaliumamalgam (S. 204). Dieses wirkt in einem anderen Teile des Apparates auf Wasser und geht in Kaliumhydroxyd und Wasserstoff nach der oben angegebenen Gleichung über; das kaliumfreie Quecksilber wandert wieder in den Kathodenraum zurück.

Ebenso kann man Kaliumhydroxydlösung elektrolytisch gewinnen, wenn man eine Anode aus irgend einem anderen Metall, z. B. Eisen, anwendet. Dann scheidet sich überhaupt kein Kalium aus, sondern nur Wasserstoff, indem gleichzeitig Kaliumhydroxyd entsteht. Es ist schon bemerkt worden (S. 203), dass man diesen Vorgang so auffassen kann, als entstände zuerst Kalium, welches dann sekundär mit dem Wasser reagiert und Kaliumhydroxyd und Wasserstoff giebt. Eine andere, wahrscheinlich richtigere Auffassung besteht darin, dass man den Wasserstoff als primär ansieht, indem man annimmt, dass das im Wasser in kleinen Mengen anwesende Wasserstoffion entladen wird und Wasserstoff bildet. Die entsprechende Menge Hydroxylion bleibt in der Lösung und bildet mit dem Kaliumion Kaliumhydroxyd. In dem Masse, als Wasserstoffion

hierbei verbraucht wird, bildet sich aus dem Wasser neues. Beide Auffassungen führen praktisch zu dem gleichen Ergebnis, und die Betrachtungen, welche die eine oder die andere als die bessere ansehen lassen, sollen hier nicht angestellt werden, da nichts an dieser Stelle wesentliches von ihnen abhängt.

* Das eben angegebene Verfahren sieht einfacher aus als das vorher beschriebene Quecksilberverfahren. Es unterliegt aber der sehr grossen Schwierigkeit, dass der Kathodenraum, in welchem das Kali entsteht, vom Anodenraum, wo sich das Chlor entwickelt, sorgfältig geschieden werden muss, da die beiden Stoffe sonst aufeinander einwirken würden. Gleichzeitig soll der elektrische Strom ungehindert durchgehen. Die gewöhnlich angewendeten porösen Scheidewände aus Pergamentpapier, Tierblase oder Thon widerstehen nicht der gleichzeitigen Wirkung von Chlor und Kalilauge, und die Ausführung des Verfahrens ist davon abhängig, dass die „Diaphragmenfrage" befriedigend gelöst wird.

Ferner gewinnt man Kaliumhydroxyd auf chemischem Wege, indem man Kaliumkarbonat in verdünnter Lösung durch Calciumhydroxyd zersetzt. Das letztere hat, da Calcium ein zweiwertiges Metall ist, die Formel $Ca(OH)_2$ und die Reaktion verläuft nach der Gleichung $K_2CO_3 + Ca(OH)_2 = CaCO_3 + 2\,KOH$. Zur Erklärung des Vorganges diene folgendes.

Calciumhydroxyd ist ein wenig löslicher Stoff, da ein Liter Wasser weniger als 2 g davon aufnimmt; Calciumkarbonat ist ein sehr schwerlösliches Salz, dessen Löslichkeit mindestens hundert mal so klein ist, als die des Calciumhydroxyds; Kaliumkarbonat und Kaliumhydroxyd sind dagegen leichtlösliche Salze. Bringt man eine Lösung von Kaliumkarbonat mit festem Calciumhydroxyd zusammen, so löst sich entsprechend der angegebenen Löslichkeit eine geringe Menge davon auf. In der Lösung sind dann die Ionen $Ca^{\cdot\cdot}$, OH', $K^{\cdot}$ und CO_3'' enthalten. Von den möglichen vier Salzen, die sich aus ihnen bilden können, hat Calciumkarbonat bei weitem das kleinste Löslichkeitsprodukt, und da die Werte der Konzentrationen von $Ca^{\cdot\cdot}$ und CO_3'', die vorhanden sind, ein weit grösseres Produkt ergeben, so folgt, dass sich Calciumkarbonat in fester Gestalt ausscheiden muss.

Ist dadurch die Konzentration des Calciumions kleiner geworden, so muss neues Calciumhydroxyd in Lösung gehen; dessen Calciumion wird wieder durch das Kohlensäureion gefällt, und so setzt sich bei genügendem Calciumhydroxyd der Vorgang fort, bis die Konzentration des Kohlensäureions auf den kleinen Wert gegangen ist, der der Löslichkeit des Calciumkarbonats entspricht. In der Lösung sind neben diesen sehr geringen Mengen Calcium- und Kohlensäureion nur Kaliumion und Hydroxylion geblieben, d. h. es ist Kaliumhydroxyd entstanden.

* Es ist hierbei zu beachten, dass durch die Zunahme der Konzentration des Hydroxylions während dieses Vorganges die Löslichkeit des Calciumhydroxyds immer geringer wird, d. h. dass eine immer kleinere

Konzentration des Calciumions genügt, um das Löslichkeitsprodukt des Calciumhydroxyds herzustellen. Dadurch ist die schliesslich in der Lösung bleibende Menge Kohlensäureion entsprechend grösser, als bei einer reinen Lösung des Calciumkarbonates. Dieser Umstand tritt um so mehr in den Vordergrund, je konzentrierter die Lösung in Bezug auf Hydroxyl wird. Daher muss man den Vorgang in verdünnter Lösung (höchstens 8 %) durchführen, damit die Zersetzung hinreichend vollständig wird.

Das Verfahren ist, wie man sieht, eine Anwendung des allgemeinen Satzes, dass von einer Lösung, die verschiedene Ionen enthält, sich die Verbindung derselben oder das Salz ausscheidet, dessen Löslichkeitsprodukt überschritten ist.

Um diesen Vorgang praktisch auszuführen, arbeitet man in der Siedehitze. Das Calciumkarbonat scheidet sich nämlich in der Kälte in einer viel löslicheren amorphen Form aus, die nur langsam in eine beständigere und weniger lösliche übergeht; in der Siedhitze erfolgt die Umwandlung dagegen sehr schnell. Man nimmt einen Überschuss von Calciumhydroxyd und kocht so lange, bis eine Probe der klar abgesetzten Flüssigkeit beim Übersättigen mit einer Säure keine Blasen von entwickeltem Kohlendioxyd mehr erkennen lässt. Da die heisse Lösung Glas und Porzellan angreift, so benutzt man eiserne Gefässe, welche gegen Kalilösung widerstandsfähig sind.

Durch Eindampfen der Lösung gewinnt man festes Kaliumhydroxyd, KOH, gewöhnlich kurz Kali genannt. Dabei zeigt sich die Eigentümlichkeit, dass nicht wie bei anderen Salzen bei einer bestimmten Konzentration sich der feste Stoff ausscheidet, wenn man die siedende Lösung eindampft, sondern die Lösung bleibt immer flüssig, während ihr Siedepunkt steigt, und zuletzt stellt die Flüssigkeit geschmolzenes Kaliumhydroxyd dar.

* Man darf hieraus nicht schliessen, dass festes Kaliumhydroxyd in Wasser in allen Verhältnissen löslich ist; diese Beziehung findet zwischen einem festen und einem flüssigen Stoffe überhaupt nie statt. Wohl aber kann man schliessen, dass es keine gesättigte Lösung von Kaliumhydroxyd in Wasser giebt, deren Dampfdruck bei der Sättigungstemperatur eine Atmosphäre erreicht.

* Es giebt bei allen Temperaturen zwischen dem Gefrierpunkte einer gesättigten Kalilösung und dem Schmelzpunkte des wasserfreien Kalis gesättigte Lösungen von Kali in Wasser, d. h. Flüssigkeiten, die aus Kali und Wasser bestehen und mit festem Kali im Gleichgewichte sind. Jede dieser Flüssigkeiten hat bei ihrer Gleichgewichts- oder Sättigungstemperatur einen bestimmten Dampfdruck. Dieser nähert sich an beiden Enden der soeben betrachteten Zustandsreihe der Null. Einerseits ist der Dampfdruck der bei tiefer Temperatur gesättigten Lösung natürlich sehr gering, andererseits werden die ersten Anteile Wasser durch das geschmolzene Kali so fest gebunden, dass auch der Dampfdruck dieser Flüssigkeit trotz der hohen Temperatur mit sehr kleinen

Werten beginnt. Zwischen diesen beiden Enden muss der Dampfdruck der gesättigten Lösung so verlaufen, dass er inzwischen einen höchsten Wert erreicht. Bei den meisten Salzen liegt dies Maximum oberhalb des Druckes einer Atmosphäre, beim Kali liegt sie unterhalb.

* Wenn man also eine Kalilösung bei hinreichend niedrigem Drucke einkocht, so wird man die Ausscheidung des festen Stoffes ebenso beobachten können, wie sie bei den meisten anderen Stoffen eintritt, wenn man das Einkochen unter gewöhnlichem Atmosphärendruck ausführt.

In Figur 104 stellt k k schematisch die Dampfdrucklinie der gesättigten Lösungen von Kali als Funktion der Zusammensetzung der gesättigten Lösung dar, wobei die Gesamtmenge Kali plus Wasser in der Lösung gleich Eins gesetzt worden ist; a a bedeutet den Atmosphären-

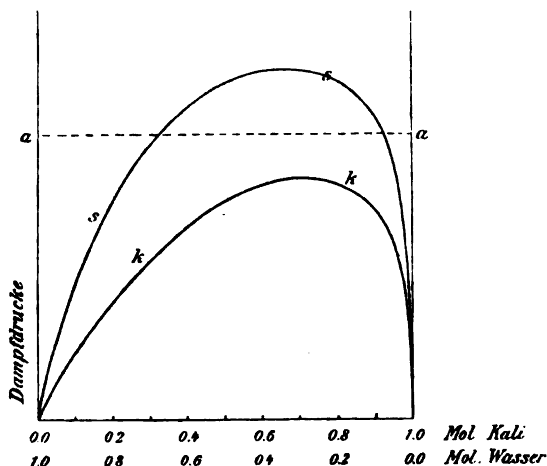


Fig. 104.

druck und s s die Dampfdrucklinie irgend eines anderen Salzes, welches die Ausscheidung festen Stoffes beim Einkochen unter Atmosphärendruck zeigt. Die Linien sind nur der Anschauung wegen gezeichnet und stellen nicht etwa Messungen dar; solche sind beim Kali noch nicht ausgeführt worden.

Chemische Eigenschaften des Kaliumhydroxyds. Das Kaliumhydroxyd oder Kali ist der Typus der starken Base. In wässerigen Lösungen ist es sehr weitgehend in seine Ionen zerfallen und daher sind die Eigenschaften des Hydroxylions sehr stark entwickelt. Schon in grosser Verdünnung wird Lackmus blau und Phenolphtalein rot gefärbt. Einigermassen stärkere Lösungen fühlen sich seifenartig an, weil sie die Haut der Finger auflösen und in eine schleimige Masse verwandeln; eine gleiche Lösewirkung zeigen sie gegenüber Fetten, Horn, Haaren und ähnlichen tierischen Stoffen. Säuren aller Art werden

neutralisiert, d. h. in Kaliumsalz übergeführt, und Neutralsalze, die andere Metalle enthalten, werden meist in solchem Sinne zerlegt, dass Kaliumsalze entstehen und die Metalle als Hydroxyde ausgeschieden werden.

Da die letzte Reaktion vielfache Anwendung in der Analyse und Technik erfährt, so soll ein wenig auf sie eingegangen werden. Setzt man zu der Lösung eines Salzes, dessen Metall ein schwerlösliches Hydroxyd bildet, Kalilösung, so wird dies Hydroxyd gefällt, weil durch die Kalilösung so viel Hydroxylion in die Lösung kommt, dass das Löslichkeitsprodukt des betreffenden Hydroxyds weit überschritten wird. Da nun die Hydroxyde fast aller Metalle ausser den Alkalimetallen weniger löslich sind, als Kaliumhydroxyd, so werden alle ihre Salze in solchem Sinne durch Kalilösung zersetzt.

* So geben Zinksalzlösungen mit Kali einen weissen Niederschlag von Zinkhydroxyd, Nickelsalzlösungen einen grünen, Kupfersalzlösungen einen blauen Hydroxyd-Niederschlag. Ammoniumsalze entwickeln nach dem Versetzen mit Kali beim Erwärmen Ammoniakgas, das am Geruch und an den Salzsäurenebeln kenntlich ist (S. 346), weil das Ammonium mit dem Hydroxyl sich in Wasser und Ammoniak umsetzt.

Alle diese Reaktionen rühren vom Hydroxylion und nicht vom Kaliumion her, denn wenn man das letztere durch Natriumion oder irgend ein anderes Alkalimetallion ersetzt, treten ganz die gleichen Wirkungen ein. Die eben gegebene Schilderung ist daher nicht sowohl eine Beschreibung des Kalis insbesondere, sondern eine der stark dissociierten Hydroxyde im allgemeinen.

Die besonderen Eigenschaften des Kaliumions sind bereits oben (S. 446) angegeben worden.

Kaliumchlorid. Das verbreitetste und technisch wichtigste Kaliumsalz ist das Chlorkalium, KCl. Es kommt in der Natur in regulären Krystallen als Sylvin vor; in viel grösserer Menge indessen mit Chlormagnesium verbunden als Carnallit. Letzteres Mineral wird beim Magnesium beschrieben werden, wo auch die Gewinnung des Chlorkaliums daraus geschildert werden soll.

Chlorkalium ist ein farbloses Salz, das in Wasser leicht löslich ist und erst bei ziemlich hoher Temperatur (730°) zu einer farblosen Flüssigkeit schmilzt, die zu denselben regulären Krystallen erstarrt, wie sie aus wässeriger Lösung erhalten werden. Die Löslichkeit des Chlorkaliums in Wasser nimmt nahezu proportional der Temperatur zu: bei 0° lösen 100 Teile Wasser 28 Teile des Salzes, bei 100° 57 Teile (S. 222).

Die Lösungen zeigen die Reaktionen der Ionen des Salzes.

Als wohlfeilstes Kaliumsalz dient Chlorkalium zur Herstellung zahlreicher anderer Kaliumverbindungen und zu Düngezwecken. Kalium ist ein wesentlicher Bestandteil der Pflanzen; jedoch zeigen verschiedene Pflanzen ein verschieden weitgehendes Bedürfnis nach diesem Elemente. Grosses Kaliumbedürfnis ist insbesondere bei der Zuckerrübe vorhanden.

Nun enthält der normale Ackerboden zwar meist in Gestalt zusammengesetzter Silikate ziemlich erhebliche Kaliummengen; doch sind diese wegen der geringen Zersetzlichkeit der Silikate so spärlich zugänglich, dass bei andauernder Beanspruchung des Bodens durch kaliumbedürftige Pflanzen ein Ersatz durch lösliche Kaliumsalze nötig ist. Hierzu dienen die kaliumhaltigen Düngemittel.

Diese werden aus einem Mineralvorkommen gewonnen, das sich weit durch Nord- und Mitteldeutschland erstreckt; am erfolgreichsten ist es bei Stassfurt abgebaut worden. Dort kommen über einer sehr mächtigen Schicht von Kochsalz (Chlornatrium) verschiedene kaliumhaltige Mineralien (Abraumsalze) in ausgedehnten Lagern vor, deren Beschaffenheit den Schluss sehr wahrscheinlich macht, dass es sich um die Verdampfungsrückstände eines früheren Meeresbeckens handelt.

Kaliumbromid, KBr, ist ein weisses, in regulären Formen krystallisierendes und in Wasser leichtlösliches Salz, welches allgemein für Zwecke verwendet wird, in denen Bromion zur Anwendung kommt. Grosse Mengen werden in der Photographie für die Herstellung von Bromsilber verwendet; ebenso dient es der Medizin.

Das Bromkalium wird meist aus Brom gewonnen, indem man dieses in Kalilauge auflöst. Das hierbei entstehende Gemenge von Kaliumbromid und Kaliumbromat (S. 235) kann, wenn für das Bromat eine Verwendung vorhanden ist, leicht durch Krystallisation in seine Anteile geschieden werden. Soll das Bromat nicht gewonnen werden, so erhitzt man das Salzgemenge mit Kohle, wobei es in Bromid übergeht: $2\,KBrO_3 + 3\,C = 2\,KBr + 3\,CO_2$.

Kaliumjodid oder Jodkalium, KJ, dient ähnlich dem Bromkalium in allen Fällen, wo Jodion angewendet werden soll, insbesondere zur Herstellung anderer Jodide. Es ist ein weisses, in wasserfreien Würfeln krystallisierendes Salz, welches sich in Wasser noch leichter löst, als Bromkalium, und welches sich leicht durch die Ausscheidung von etwas freiem Jod (durch die Kohlensäure und den Sauerstoff der Luft) gelb färbt.

Jodkalium wird aus Jod hergestellt, indem man dieses mit Wasser und Eisen in Eisenjodid überführt und durch eine Lösung von Kali fällt; Eisenhydroxyd scheidet sich aus und in der Lösung hinterbleibt Jodkalium, das durch Eindampfen gewonnen wird.

Kaliumfluorid, KFl, wird durch Eindampfen einer mit Flusssäure neutralisierten Kalilösung als ein weisses, leicht in Wasser lösliches Salz gewonnen. Seine wässerige Lösung greift Glas an; die Herstellung muss also in Platingefässen ausgeführt werden.

Von den anderen Halogenverbindungen des Kaliums unterscheidet sich das Kaliumfluorid in mehrfacher Hinsicht. Es krystallisiert bei gewöhnlicher Temperatur mit Krystallwasser nach der Formel $KFl + 2\,H_2O$, während die anderen wasserfrei sind. Ferner vermag es sich mit überschüssiger Fluorwasserstoffsäure zu einem sauren Salze zu verbinden.

Versetzt man die Lösung mit ebensoviel Flusssäure, als zur Neutralisation verbraucht worden war, und dampft sie ein, so krystrallisiert ein Salz von der Zusammensetzung $HKFl_2$, welches beim starken Erhitzen in neutrales Kaliumfluorid und wasserfreie Fluorwasserstoffsäure zerfällt: $HKFl = KFl + HFl$. Die Fluorwasserstoffsäure verhält sich so, als wäre sie eine zweibasische Säure von der Zusammensetzung H_2Fl_2.

*Da man eine solche Zusammensetzung nicht im Sinne der gewöhnlichen Valenzlehre formulieren kann, so hat man die Verbindung als eine sogenannte Molekularverbindung bezeichnet, indem man diese als verschieden von den Verbindungen im engeren Sinne ansah. Indessen ist kein experimenteller Unterschied zwischen beiden Arten von Verbindungen nachweisbar, und man muss konstatiren, dass die Fluorwasserstoffsäure auch wie eine zweibasische Säure wirken kann. Die thatsächlich vorhandenen Verhältnisse sind noch nicht genau bekannt; wahrscheinlich bestehen in den konzentrierteren Lösungen der Fluorwasserstoffsäure sowohl die Verbindung HFl wie H_2Fl_2 nebst ihren Ionen nebeneinander. Eine Lösung des sauren Kaliumsalzes würde demgemäss die Ionen $K^·$ und $HFl_2{}'$ und daneben die Ionen $2Fl'$ und $H^·$ als Zerfallprodukte des Ions $HFl_2{}'$ enthalten.

Kaliumchlorat, $KClO_3$, ist ein in wasserfreien, monoklinen Blättchen krystallisierendes Salz, dessen Löslichkeit in Wasser bei niedrigerer Temperatur gering, bei höherer dagegen sehr bedeutend ist. Zeichnet man die Löslichkeit als Ordinate gegen die Temperatur auf, Fig. 72, S. 222, so erhält man eine nach unten konvexe Linie, d. h. die Zunahme der Löslichkeit erfolgt nicht proportional der Temperatur, sondern in einem mit steigender Temperatur sich steigernden Masse.

Die Bildung des Kaliumchlorats beim Einleiten von Chlor in Kalilösung ist von der des Natriumchlorats (S. 218) nicht verschieden. Da hierbei nur ein Sechstel des Kalis in Chlorat übergeht, so ersetzt man es durch das viel wohlfeilere Calciumhydroxyd, welches in ganz entsprechender Weise Calciumchlorid neben Calciumchlorat bildet. Zu der Lösung wird eine der Menge der letzteren entsprechende Menge Chlorkalium gesetzt; in der abgekühlten Flüssigkeit ist dann das Produkt aus den Konzentrationen des Kaliumions und des Chlorations bedeutend grösser, als das Löslichkeitsprodukt des Kaliumchlorats, und daher scheidet sich dies Salz ab.

Das für die Reaktion erforderliche Chlor wird jetzt nicht mehr wie früher auf chemischem Wege hergestellt, sondern auf elektrolytischem. Wie S. 454 gezeigt worden ist, entsteht bei der Elektrolyse einer Lösung von Chlorkalium an der Kathode Wasserstoff und Kali, an der Anode Chlor. Während es wesentlich ist, beide Produkte auseinanderzuhalten, wenn es sich um die Gewinnung von Kali handelt, so muss man sie aufeinander wirken lassen, wenn Kaliumchlorat erzielt werden soll, und es ist im Gegenteil besonders vorteilhaft, wenn die Vermischung beider Stoffe möglichst schnell und vollständig erfolgt. An Orten, wo

elektrische Energie durch die Benutzung von Wasserkräften billig erhalten werden kann, wie in der Schweiz und in Norwegen, wird jetzt der ganze Bedarf an Chloraten auf solchem Wege hergestellt.

Da bei der Reaktion schliesslich alles Kaliumchlorid in Chlorat übergeführt werden kann und als Nebenprodukt nur Wasserstoff entsteht, so kann man den chemischen Vorgang in die Gleichung $KCl + 3H_2O = KClO_3 + 3H_2$ zusammenfassen. Ein solcher Vorgang geht nicht freiwillig vor sich, da die auf der rechten Seite der Gleichung stehenden Stoffe viel mehr Energie (und zwar sowohl mehr Gesamtenergie wie freie Energie) enthalten, als die links stehenden, aus denen sie sich bilden. Um einen solchen Vorgang möglich zu machen, muss daher freie Energie zugeführt werden, und dies geschieht in Gestalt des elektrischen Stromes.

* Die Wirkung dieses letzteren besteht darin, dass er an den Elektroden die vorhandenen Ionen in neutrale Stoffe (oder umgekehrt neutrale Stoffe in Ionen) verwandelt. Da mit dieser Umwandlung stets Energieänderungen verbunden sind, so können zwei verschiedene Fälle eintreten. Entweder sind die gesamten Umwandlungen mit einem Austreten von freier Energie verbunden: dann kann der chemische Vorgang zur Gewinnung elektrischer Energie in Gestalt eines Stromes verwendet werden. Dies geschieht in den galvanischen Elementen, in denen chemische Energie in elektrische verwandelt wird und von denen später die Rede sein soll. Oder die entstehenden Stoffe enthalten mehr freie Energie als die ursprünglichen: dann muss umgekehrt elektrische Energie aufgewendet werden, um den Vorgang zu ermöglichen, und man verwandelt elektrische Energie in chemische. Dies ist der Fall bei der eben geschilderten Darstellung von Kaliumchlorat.

Kaliumchlorat findet seine Anwendung hauptsächlich wegen seines grossen Sauerstoffgehaltes und der Leichtigkeit, mit welcher er diesen abgiebt. Die Benutzung des Salzes für die Gewinnung von freiem Sauerstoff im Laboratorium ist bereits erwähnt worden. Weitere Anwendung hat es in der Feuerwerkerei und zur Herstellung explosiver Mischungen. Solche erhält man, wenn man das Salz mit verbrennlichen Stoffen vermischt; je nach der Natur der letzteren sind die Gemenge mehr oder weniger schnell verbrennlich, bez. explosiv.

* So erhält man sehr schnell verbrennende Gemenge, die durch Stoss und Reibung entzündet werden können, wenn man Kaliumchlorat mit Schwefel oder metallischen Schwefelverbindungen vermischt. Ein Gemenge aus gleichen Teilen Kaliumchlorat und Schwefelantimon kann zur plötzlichen Verbrennung mit heftigem Knall gebracht werden, wenn man es auf einer harten Unterlage mit einem Hammer schlägt. Durch Reibung explodiert es noch viel leichter, so dass es mit Vorsicht hergestellt und gehandhabt werden muss. Es ist der wesentlichste Bestandteil in den Köpfen der sogenannten schwedischen Zündhölzer.

Grosse Mengen Kaliumchlorat werden ferner in der Färberei benutzt. Es giebt gewisse Farbstoffe (Anilinschwarz), welche erst auf der Faser

durch die Oxydation anderer, löslicher Stoffe erzeugt werden. Wo in solchen Fällen der Sauerstoff der Luft nicht ausreicht, werden Chlorate verwendet. Allerdings geben diese ihren Sauerstoff bei gewöhnlicher Temperatur auch nicht schnell ab; durch den Zusatz katalytischer Beschleuniger (Kupfer- oder Vanadinsalze) erzielt man indessen praktisch brauchbare Geschwindigkeiten.

Mit Chlorwasserstoffsäure übergossen giebt Kaliumchlorat grosse Mengen Chlor: $KClO_3 + 6HCl = KCl + 3H_2O + 3Cl_2$. Man benutzt dies Gemenge daher oft in der Analyse an Stelle des Königswassers, insbesondere zur Oxydation von Schwefelmetallen. Das Verfahren besteht darin, dass man die Stoffe mit Salzsäure übergiesst und Kaliumchlorat in kleinen Mengen in der Kälte hinzufügt.

* Das gleiche Gemenge dient zur Oxydation der organischen Stoffe bei der Prüfung von Nahrungsmitteln oder Teilen des Organismus auf mineralische Gifte. Hierbei kommt der Sauerstoff des Kaliumchlorats unmittelbar als Oxydationsmittel zur Wirkung.

Alle diese Reaktionen beruhen auf der Umwandlung des Chlorations in Chlorion unter Sauerstoffentwickelung: $ClO_3' = Cl' + 3O$. Sie lassen sich daher auch mit den Chloraten anderer Metalle ausführen. Dass Kaliumchlorat hierzu fast ausschliesslich benutzt worden ist, liegt daran, dass es von allen Chloraten am längsten bekannt und am leichtesten rein herzustellen ist. In vielen Fällen ist indessen seine geringe Löslichkeit bei mittleren Temperaturen ein Nachteil; dann wird es durch das viel leichter lösliche Natriumchlorat (siehe dieses) ersetzt.

Die Entwickelung des Sauerstoffs aus geschmolzenem Kaliumchlorat wird durch die Gegenwart fremder Stoffe, die an der Reaktion nicht teilnehmen, sehr beschleunigt. Am wirksamsten ist in solcher Beziehung das Eisenoxyd; setzt man zu fein gepulvertem Kaliumchlorat $^1/_4$ des Gewichts Eisenoxyd und erhitzt das Gemisch an einer Stelle, so wird die Masse glühend und zersetzt sich mit fast explosiver Heftigkeit. Ähnlich, nur schwächer, wirkt Manganperoxyd, welches deshalb am meisten benutzt wird, um die Zersetzung des Chlorats zu erleichtern (S. 65).

Die Wirkung beruht zum Teil darauf, dass die feinen Pulver der genannten Zusätze die Gasentwickelung durch die Anwesenheit von Luftblasen erleichtern, wie dies übersättigten Gaslösungen gegenüber geschieht. Denn der Zerfall des Kaliumchlorats in Kaliumchlorid und Sauerstoff ist kein Dissociationsvorgang, der zu einem messbaren chemischen Gleichgewicht führt, sondern ein einseitig verlaufender Vorgang, wie etwa die Verbrennung der Kohle in Sauerstoff. Die Reaktion lässt sich auch nicht umkehren; durch Erhitzen von Chlorkalium im Sauerstoff entsteht keine messbare Menge von Kaliumchlorat.

Man hat daher das Kaliumchlorat als eine unbeständige Verbindung anzusehen, deren Existenz darauf beruht, dass die Zersetzung, der sie unterliegt, so langsam stattfindet, dass sie für die gewöhnlichen Hilfs-

mittel nicht merklich wird. Die Zersetzungsgeschwindigkeit ist auch bei der Schmelztemperatur noch nicht erheblich, wenn die Masse rein ist, wird aber dadurch beschleunigt, dass man eines der Zersetzungsprodukte, den Sauerstoff, entfernt. Dies wird durch die Anwesenheit poröser Pulver in der eben angegebenen Weise erzielt. Ferner aber wird die Geschwindigkeit durch die genannten Stoffe noch katalytisch beschleunigt. Dies geht aus dem Umstande hervor, dass Pulver von annähernd gleicher Feinheit und Luftmenge bei gleicher Temperatur sehr verschieden auf das geschmolzene Chlorat wirken; das eine verursacht nur eine mässige, das andere eine stürmische Zersetzung.

Die letztere wirkt um so gefährlicher, je grössere Mengen des Salzes man auf einmal zersetzt. Aus den thermochemischen Messungen ergiebt sich, dass bei der Zersetzung des Kaliumchlorats in Chlorid und Sauerstoff 34 J entwickelt werden. Daraus folgt, dass das in Zersetzung begriffene Salz sich erhitzen muss; dadurch wird die Zersetzung aber beschleunigt. Wird durch die Anwendung grösserer Mengen die Zerstreuung der Wärme verhältnismässig gering gemacht, so steigert sich die Temperatur so weit, dass die Zersetzung in kürzester Zeit vollständig wird. Dies sind aber die Erscheinungen der Explosion.

*Man kann die katalytische Wirkung der genannten Stoffe anschaulich machen, wenn man reines Kaliumchlorat vorsichtig schmilzt und die gewöhnlich zuerst auftretende Gasentwickelung abwartet. Schüttet man in die ruhig fliessende Schmelze, nachdem man sie vom Feuer genommen hat, etwas Braunstein, so schäumt sie sofort heftig auf, obwohl durch das kalte Pulver die Temperatur herabgesetzt wird.

Kaliumperchlorat, $KClO_4$, entsteht aus Kaliumchlorat bei vorsichtigem Erhitzen (S. 225) und kann vermöge seiner geringen Löslichkeit leicht von dem gleichzeitig entstandenen Kaliumchlorid getrennt werden. Es ist zwar noch sauerstoffreicher als Kaliumchlorat, wird aber nur wenig zu Oxydationszwecken verwendet, da es den Sauerstoff viel langsamer abgiebt, als Kaliumchlorat. Wegen seiner geringen Löslichkeit, die durch Zusatz von Weingeist noch bedeutend vermindert werden kann, benutzt man es gelegentlich zur analytischen Abscheidung vorhandenen Kaliumions. Man versetzt für diesen Zweck die Lösung mit einer genügenden Menge von Überchlorsäure und setzt so viel wasserfreien Weingeist hinzu, dass die Lösung mindestens 70 Prozent des letzteren enthält. Da Kaliumperchlorat von allen Salzen der Überchlorsäure am leichtesten darzustellen ist, dient es auch zur Gewinnung der letzteren durch Destillation mit Schwefelsäure (S. 226).

Kaliumbromat, $KBrO_3$. Die Entstehung dieses Salzes bei der Einwirkung von Kali und Brom neben Kaliumbromid ist bereits (S. 235) erwähnt worden. Es ist dasjenige Salz, in welchem das Bromation am zugänglichsten ist, doch liegen nur wenige Anwendungen dafür vor.

Kaliumbromat ist in Wasser schwerer löslich, als das Chlorat, mit dem es isomorph ist, und krystallisiert wie die meisten Kaliumsalze

wasserfrei. Durch Erhitzen zerfällt es leicht in Bromkalium und Sauerstoff; dabei wird gewöhnlich etwas Brom frei.

Kaliumjodat, KJO_3, ist ein wenig lösliches Salz, das man auf verschiedene Weise erhalten kann. Durch Auflösen von Jod in Kalilauge entsteht erst unterjodigsaures Kalium neben Jodkalium; ersteres geht aber sehr schnell (viel schneller, als unterchlorigsaures Salz) in jodsaures Kalium und Jodkalium über, die wegen der grossen Verschiedenheit ihrer Löslichkeiten leicht getrennt werden können. Ferner entsteht Kaliumjodat, wenn man Jodkalium oxydierenden Einwirkungen aussetzt, z. B. durch Einleiten von Chlor.

Noch leichter erhält man es, wenn man ein feingeriebenes Gemenge von Kaliumchlorat und Jodkalium vorsichtig auf eine Temperatur erhitzt, bei der sich das Kaliumchlorat eben zu zersetzen beginnt. Es findet dann die Reaktion $KClO_3 + KJ = KJO_3 + KCl$ statt, und aus der Schmelze lassen sich beide Salze leicht durch Krystallisation scheiden.

Endlich geht Jod mit Kaliumchlorat, wenn zu der Lösung etwas Salpetersäure gesetzt wird, unter Chlorentwickelung in Kaliumjodat über: $2\,KClO_3 + J_2 = 2\,KJO_3 + Cl_2$.

Kaliumjodat krystallisiert wasserfrei aus neutralen Lösungen. Säuert man diese an, so erhält man bei der Krystallisation saures Kaliumjodat, ein nach der Formel KHJ_2O_6 zusammengesetztes Salz. Wir haben hier wieder ein Beispiel dafür, dass einbasische Säuren im stande sind, saure Salze wie zweibasische Säuren zu bilden.

* Saures Kaliumjodat ist ein Stoff, der sich vielseitig in der Massanalyse verwenden lässt, da es im wasserfreien Zustande krystallisiert und leicht gewogen werden kann. Einerseits erhält man durch Auflösen gewogener Mengen desselben Lösungen von bestimmtem Säuregehalt, kann es also als Ausgangsstoff für die Messungen von Säuren und Basen brauchen. Andererseits giebt es mit überschüssigem Jodkalium und Säure versetzt eine nach der Gleichung $KHJ_2O_6 + 10\,KJ + 11\,HCl = 11\,KCl + 5\,H_2O + 6\,J_2$ zu berechnende Menge von freiem Jod, so dass es auch als Grundlage für die Jodometrie (S. 306) benutzt werden kann. Indessen ist es nicht ganz leicht, ein Salz von konstanter Zusammensetzung herzustellen, denn ausser dem eben genannten Salze giebt es noch ein Salz $KH_2J_3O_9$, welches sich aus stärker sauren Lösungen ausscheidet.

Kaliumkarbonat, K_2CO_3, war vor der Entdeckung der deutschen Kalisalzlager das am reichlichsten zugängliche und daher wichtigste Kaliumsalz. Es führt den Namen Pottasche, weil es aus der Asche des Holzes und anderer Pflanzenteile gewonnen wurde. In den Pflanzen kommen Kaliumsalze organischer Säuren vor; bei der Verbrennung geht deren Kohlenstoff in Kohlendioxyd über und das Kalium bleibt in der Asche in Gestalt des Karbonats zurück.

Um es aus dieser zu gewinnen, wird die Asche mit Wasser ausgezogen; die löslichen Salze, unter denen das Kaliumkarbonat vorwaltet,

werden gelöst und die unlöslichen Bestandteile bleiben zurück. Um das Salz selbst zu gewinnen, muss man die Lösung eindampfen. Der hierzu erforderliche Aufwand ist um so grösser, je grösser im Verhältnis zur Salzmenge die zu entfernenden Wassermengen sind, und daher ist es wichtig, eine möglichst konzentrierte Lösung herzustellen. Andererseits ist es ebenso wichtig, aus der Asche das Salz möglichst vollständig zu gewinnen, wozu ein wiederholtes Ausziehen mit frischem Wasser erforderlich ist.

Diese beiden anscheinend entgegengesetzten Forderungen zu vereinigen, wird durch das bereits mehrfach erwähnte Prinzip des Gegenstromes möglich. Es sei eine Reihe von Gefässen mit Asche A, B, C, . . . gegeben. Wird nun A zunächst mit einer gewissen Wassermenge ausgezogen, so ist einerseits die Lösung keineswegs mit Kaliumkarbonat gesättigt, andererseits bleibt eine grosse Menge des Salzes bei der Asche, da man nicht alle Lösung entfernen kann. Jetzt benutzt man zum Ausziehen von B nicht reines Wasser, sondern die Lösung aus A, und zieht A mit einer neuen Menge reinen Wassers aus. Hierdurch erhält man aus B eine viel konzentriertere Lösung und in A bleibt ein geringerer Rückstand. Die Lösung aus B kommt nach C und nimmt noch mehr Salz auf; die Lösung aus A wird zum Ausziehen der Rückstände von B benutzt, und aus A kann man die noch vorhandenen Mengen Salz durch einen dritten Aufguss reinen Wassers nahezu vollständig ausziehen.

Verfährt man in solcher Weise systematisch weiter, so bewegt sich das Lösungswasser in dem einen Sinne und die auszuziehende Asche im entgegengesetzten; dadurch kommt nahezu vollständig ausgelaugte Asche mit frischem Wasser und nahezu gesättigte Lösung mit frischer Asche zur Wirkung und das Ergebnis ist einerseits ein gut ausgelaugter Rückstand und andererseits eine fast gesättigte Lösung. Man verbraucht durch diese Anordnung nach dem Prinzip des Gegenstromes nicht mehr Wasser, als zur Lösung des Salzes notwendig ist, und entfernt andererseits das Lösliche so vollständig aus den Rückständen, als man will.

Man kann dasselbe Verfahren, das hier der Anschauung wegen als in verschiedenen Gefässen ausgeführt geschildert worden war, auch zu einem stetigen Vorgange ausgestalten. Denkt man sich durch irgend ein mechanisches Mittel die Asche in einer Röhre langsam nach oben bewegt, während gleichzeitig das Wasser von oben nach unten sickert, so erreicht man dasselbe Ziel.

Ausser in der Pflanzenasche (die Asche von Stein- und Braunkohlen enthält fast keine löslichen Stoffe) kommt Kaliumkarbonat reichlich noch in den Rückständen vor, die bei der Verarbeitung der Zuckerrüben bleiben (Schlempekohle); ferner finden sich nicht unerhebliche Mengen organischer Kaliumsalze in den Reinigungswässern der rohen Schafwolle.

Das aus diesen Quellen stammende Kaliumkarbonat ist wenig rein; um ein reines Salz zu gewinnen, stellt man zweckmässig das viel

schwerer lösliche Kaliumbikarbonat (s. w. u.) her und wandelt dies durch Erhitzen in das Karbonat um.

Auch aus Chlorkalium wird Kaliumkarbonat in grossen Mengen hergestellt. Man kann dazu entweder die elektrolytische Zersetzung benutzen, die Kaliumhydroxyd liefert (S. 454); leitet man in die Kathodenflüssigkeit Kohlendioxyd, so erhält man natürlich an Stelle des Hydroxyds Kaliumkarbonat (bez. Bikarbonat). Ferner lässt es sich nach einem Verfahren gewinnen, welches vollkommen mit dem der Darstellung von Natriumkarbonat aus Kochsalz übereinkommt und unter Natrium geschildert werden soll. Endlich gelangt man über ein Doppelsalz mit Magnesiumkarbonat aus Chlorkalium zum Kaliumkarbonat; hierfür werden die chemischen Vorgänge beim Magnesium angegeben werden.

Kaliumkarbonat ist ein weisses Salz, das in Wasser sehr leicht löslich ist. Da der Dampfdruck der bei gewöhnlicher Temperatur gesättigten Lösung bedeutend kleiner ist, als der durchschnittliche Wasserdampfdruck in der Luft, so zerfliesst das Salz an der Luft zu einer dicklichen Flüssigkeit, die nach längerem Stehen wieder fest wird. Letzteres rührt daher, dass das Salz Kohlendioxyd aufnimmt und langsam in schwerlösliches Kaliumbikarbonat (s. w. u.) übergeht. Aus der wässerigen Lösung erhält man beim vorsichtigen Eindampfen in niedriger Temperatur wasserhaltige Krystalle, die nach der Formel $2 K_2CO_3 + 3 H_2O$ zusammengesetzt sind.

Die wässerige Lösung des Kaliumkarbonats reagiert ziemlich stark basisch und zeigt auch die anderen Kennzeichen des Hydroxylions. Dies rührt daher, dass das Ion CO_3'', welches das unmittelbare Dissociationsprodukt des Salzes ist, mit dem Wasser der Lösung nach der Formel $CO_3'' + H_2O = HCO_3' + OH'$ reagiert. Vorgänge dieser Art sind bei Gelegenheit der Phosphorsäure (S. 372) ausführlich erörtert worden.

Kaliumkarbonat ist ein bequemes Ausgangsmaterial für die Herstellung anderer Kaliumsalze. Einerseits bilden die meisten freien Säuren mit Kaliumkarbonat die entsprechenden Salze, indem Kohlendioxyd entweicht. Kohlensäure ist, wie früher (S. 397) dargelegt, eine sehr schwache Säure, und daher geschieht diese Reaktion sehr leicht und vollständig. Andererseits bildet die Kohlensäure mit fast allen anderen Metallen ausser denen der Alkaligruppe sehr schwer lösliche Salze. Bringt man daher solche Salze irgendwelcher Säuren mit Kaliumkarbonat zusammen, so wird das Löslichkeitsprodukt des entsprechenden Metallkarbonats überschritten und dieses fällt als ein Niederschlag aus, während das Kaliumsalz der Säure in der Lösung bleibt und nach dem Abfiltrieren des Niederschlages durch Eindampfen gewonnen werden kann.

Kaliumbikarbonat. In den wässerigen Lösungen des Kaliumkarbonats ist, wie erwähnt, das Ion CO_3'' teilweise durch die Wirkung des Wassers in das Ion HCO_3' übergegangen, doch beträgt die so umgewandelte Menge nur einige Prozent der Gesamtmenge. Leitet man aber Kohlendioxyd in die Lösung, so geht die Reaktion $CO_3'' + CO_2$

$+ H_2O = 2HCO_3'$ fast vollständig vor sich und es entsteht eine Lösung des sauren oder primären Kaliumkarbonats, $KHCO_3$. Wenn die Lösung einigermassen konzentriert war, so ist das Löslichkeitsprodukt dieses Salzes überschritten und es scheidet sich in Gestalt monokliner Krystalle aus.

Die Lösung reagiert ziemlich neutral, aber doch nicht in so bestimmter Weise, wie die eines Salzes einer starken Säure, und verdünntere Lösungen zeigen sogar deutlich basische Reaktion. Dies rührt daher, dass auch das erste Ion der zweibasischen Kohlensäure, wenn es auch viel stärker ist, als das zweite, doch noch das einer sehr schwachen Säure ist. Es tritt daher Hydrolyse ein, indem sich Wasserstoffion aus dem Lösungswasser mit HCO_3' vereinigt und nichtdissociierte Kohlensäure H_2CO_3, bez. deren Anhydrid CO_2 bildet. Man kann die Anwesenheit der letzteren Verbindung leicht nachweisen, wenn man die Lösung erhitzt; noch bevor die Siedetemperatur erreicht ist, entwickeln sich Blasen, die aus Kohlendioxyd bestehen. In dem Masse, wie das Kohlendioxyd entweicht, wird neues gebildet, doch verschiebt sich wegen der Zunahme der Konzentration des Hydroxylions das Gleichgewicht immer mehr zu Ungunsten des Kohlendioxyds, und schliesslich wird die Entwickelung des Gases praktisch gleich Null. Das Verhältnis, bei welchem dies eintritt, hängt von der Verdünnung ab, indem um so mehr Kohlendioxyd entweicht, je grösser die Verdünnung ist.

Obwohl daher das saure Kaliumkarbonat in wässeriger Lösung teilweise zersetzt ist, gewinnt man durch vorsichtiges Eindampfen einer solchen Lösung reines Salz. Dies rührt daher, dass wenn sich aus der gesättigten Lösung etwas reines Salz abgeschieden hat, in der Lösung die Zersetzung rückgängig werden muss, denn durch die Abscheidung ist etwas von dem unzersetzten Salze aus dem Gleichgewicht ausgeschieden und dieses kann sich nur dadurch wieder herstellen, dass neues Salz gebildet wird. Dies geht so fort, bis die Lösung ganz eingedampft ist, vorausgesetzt, dass es nicht an einem Bestandteil, insbesondere an Kohlendioxyd fehlt. Um also sicher reines Salz zu erhalten, wird man einen Überschuss des Dioxyds in der Lösung aufrecht zu erhalten haben, indem man von Zeit zu Zeit etwas von dem Gase in die Lösung einleitet.

Die hier dargelegten Verhältnisse finden auf zahlreiche ähnliche Fälle Anwendung.

Auch beim Erhitzen von trockenem Kaliumbikarbonat findet eine Zersetzung statt, doch geht sie in diesem Falle weiter, indem schliesslich reines normales Karbonat im Rückstande bleibt. Der Vorgang wird durch die Gleichung $2KHCO_3 = K_2CO_3 + H_2O + CO_2$ dargestellt. Er erfolgt ganz ähnlich wie die Verdampfung einer flüchtigen Flüssigkeit, und bei jeder Temperatur stellt sich ein ganz bestimmter Druck ein, und die Mengen der beiden vorhandenen festen Stoffe, neutrales und saures Kaliumkarbonat, haben auf diesen Druck keinen Einfluss. Hat man für eine bestimmte Temperatur den Druck hergestellt, bei welchem

das Gleichgewicht besteht, und versucht nun durch Volumvergrösserung den Druck zu vermindern, so zersetzt sich weiteres saures Karbonat, bis der Druck wieder der alte geworden ist. Wird umgekehrt das Volum vermindert, so vergrössert sich der Druck nur vorübergehend, es wird Kohlendioxyd und Wasserdampf aufgenommen, bis wieder der alte Druck hergestellt ist.

* Ein solches Verhalten ergiebt sich aus der Anwendung des Phasengesetzes. Wir haben es mit drei Bestandteilen zu thun, und es sind drei Phasen vorhanden, nämlich die beiden festen Salze und das Gasgemisch. Folglich sind noch zwei Freiheiten vorhanden, und wir können bei jeder Temperatur verschiedene Drucke erhalten, wenn wir die Zusammensetzung des Gasgemisches entsprechend ändern. Solange wir dieses Gemisch aber aus dem Bikarbonat selbst entwickeln, ist seine Zusammensetzung konstant, da es aus gleichen Molen und daher auch gleichen Volumen Kohlendioxyd und Wasserdampf besteht. Dadurch haben wir über eine von den Freiheiten verfügt, und es bleibt nur noch eine übrig, so dass zu jeder Temperatur ein bestimmter Druck gehört.

* Wird dagegen die Zusammensetzung des Dampfes geändert, so kann man auch bei gegebener Temperatur den Druck ändern. Das Gesetz hierfür ergiebt sich aus der Anwendung der Lehre vom chemischen Gleichgewicht. Bezeichnet man in der Gleichung $2\,HKCO_3 = K_2CO_3 + H_2O + CO_2$ die Konzentrationen der vier Stoffe nacheinander mit a, b, c und d, so gilt die Gleichung $a^2 = k . bcd$, wo k die Gleichgewichtskonstante ist (S. 334). Von diesen Grössen sind a und b konstant, da sie festen Stoffen angehören; bringt man alle Konstanten zusammen, so folgt $c . d = K$, wo K die neue Konstante ist, die noch von der Temperatur abhängt, aber nicht mehr von den Konzentrationen oder Mengen der beteiligten Stoffe. Daraus ergiebt sich, dass, wenn man bei einer gegebenen Temperatur die Konzentration des Wasserdampfes im Gasgemisch vermehrt, die des Kohlendioxyds abnehmen muss, bis das Produkt der beiden Konzentrationen wieder seinen früheren Wert annimmt, und umgekehrt. Es wird sich also das Bikarbonat in einer Atmosphäre von Wasserdampf oder Kohlendioxyd weniger zersetzen, als im leeren Raume oder in einem fremden Gase. Dies ist eine allgemeine Regel für derartige Zersetzungen.

Kaliumsulfat, K_2SO_4, krystallisiert wasserfrei in rhombischen Pyramiden, die durch Nebenflächen aussehen, als gehörten sie dem hexagonalen System an. Solche Nachahmungen, der Mimicry der niederen Tiere vergleichbar, sind bei krystallinischen Stoffen keine Seltenheit; eine Deutung haben sie noch nicht gefunden.

In Wasser ist das Salz ziemlich schwer löslich, die Löslichkeit nimmt mit steigender Temperatur sehr nahe linear zu.

Kaliumsulfat kommt als Bestandteil von Doppelsalzen in den deutschen Kalisalzlagern vor und wird durch einen Krystallisationsvorgang

in reinem Zustande erhalten. Es dient zur Herstellung von Alaun (vgl. Aluminium), von Kaliumkarbonat und als Düngesalz.

Durch Erwärmen mit Schwefelsäure geht es nach der Gleichung $K_2SO_4 + H_2SO_4 = 2\,KHSO_4$ in saures Kaliumsulfat über. Dies ist ein leicht in Wasser lösliches Salz, das bei 200° schmilzt. Bei weiterem Erhitzen geht es unter Wasserverlust in Kaliumpyrosulfat, $K_2S_2O_7$ (S. 300), über, das bei Rotglut sich in neutrales Salz und Schwefeltrioxyd zersetzt. Dies ist ein Mittel, um aus Schwefelsäure das Anhydrid zu bereiten; seit der unmittelbaren Darstellung desselben (S. 291) hat dies Verfahren indessen keine technische Bedeutung mehr.

Saures Kaliumsulfat dient in der Analyse, da es in der Schmelzhitze eine sehr kräftig lösende und zersetzende Wirkung auf viele Stoffe, namentlich basische Oxyde und Silikate ausübt. Die Wirkung übertrifft erheblich die der Schwefelsäure; dies beruht darauf, dass man die Temperatur höher bringen kann, da bei der Schwefelsäure durch deren Siedepunkt 340° eine Grenze gesetzt ist.

Die wässerige Lösung des Kaliumbisulfats reagiert stark sauer, da das Anion dieses Salzes, HSO_4', teilweise in $H^{\cdot}$ und SO_4'' zerfällt, wodurch Wasserstoffion in der Flüssigkeit auftritt, welches seine Reaktionen zeigt. Demgemäss sind auch die Ionen des neutralen Sulfats, $2\,K^{\cdot}$ und SO_4'', in der Lösung anwesend, und da dies weniger löslich ist, so kann es sich unter geeigneten Verhältnissen ausscheiden. Dies geschieht z. B., wenn man das saure Salz zu einer in der Siedehitze nicht ganz gesättigten Lösung auflöst und die Flüssigkeit erkalten lässt. Die gleiche Reaktion tritt ein, wenn man das saure Salz in feuchter Luft auf einer porösen Unterlage, z. B. einem Ziegelstein liegen lässt. Die an Schwefelsäure reiche Lösung zieht sich in den Stein und auf diesem bleibt neutrales Kaliumsulfat liegen.

Kaliumpersulfat, $K_2S_2O_8$. Die Bildung dieses Salzes bei der Elektrolyse des sauren Kaliumsulfates ist bereits früher (S. 302) beschrieben worden. Es ist ein etwas schwer in Wasser lösliches Salz, das die oxydierenden Wirkungen der Überschwefelsäure zeigt, und demgemäss in der Photographie und einigen anderen Zweigen der Technik Anwendung findet. Im reinen Zustande ist es haltbar; doch scheint seine Zersetzung durch gewisse Stoffe katalytisch beschleunigt zu werden, so dass unreine Präparate schnell unter Verlust von Sauerstoff und Bildung von saurem Sulfat an der Luft feucht werden und zerfliessen: $2\,K_2S_2O_8 + 2\,H_2O = 4\,KHSO_4 + O_2$.

Kaliumsulfit. Von den verschiedenen Salzen, welche die schweflige Säure mit Kaliumion bilden kann, ist nur das Kaliumpyrosulfit, $K_2S_2O_5$, von Bedeutung. Man erhält es, wenn man in eine warme konzentrierte Lösung von Kaliumkarbonat Schwefeldioxyd bis zur Sättigung einleitet; beim Erkalten schiessen die grossen, durchsichtigen und wasserfreien Krystalle dieses Salzes an. Es dient in der Photographie und hat den Vorzug, dass es im festen Zustande sich nur sehr langsam an der Luft

oxydiert, während andere Sulfite in dieser Beziehung viel unbeständiger sind. In Wasser löst es sich zu saurem Sulfit, d. h. zu einer Lösung, welche die Ionen HSO_3' und $K^\cdot$ enthält.

Schwefelkalium. Sättigt man eine Kalilösung mit Schwefelwasserstoff, so wird soviel davon aufgenommen, dass das Salz KHS, Kaliumsulfhydrid oder das saure Salz der Schwefelwasserstoffsäure entsteht. Durch Eindampfen kann man es mit $^1/_2$ H_2O Krystallwasser als ein sehr zerfliessliches Salz erhalten. Setzt man ebensoviel Kali zu, als man genommen hatte, und verdampft, so kann man das gleichfalls sehr leicht lösliche Kaliumsulfid, K_2S, mit $5\,H_2O$ erhalten. Wasserfreies Kaliumsulfid gewinnt man durch Reduktion vom Kaliumsulfat mit reiner Kohle: $K_2SO_4 + 4\,C = K_2S + 4\,CO$. Doch hält es sehr schwer, ein reines Produkt zu gewinnen, da das geschmolzene Kaliumsulfid Gefässe aller Art angreift und sich mit ihren Bestandteilen verunreinigt.

Die wässerige Auflösung des Kaliumsulfids reagiert stark basisch und enthält der Hauptsache nach nicht die Ionen $K^\cdot$ und S''. Die letzteren gehen vielmehr unter Mitwirkung des Lösungswassers in HS' und OH' über, so dass die Lösung reichlich Hydroxylion enthält. Wie immer in solchen Fällen handelt es sich um ein chemisches Gleichgewicht, bei welchem alle möglichen Ionen, also auch S'', vorhanden sind, doch ist die Menge der letzteren sehr gering.

An der Luft oxydieren sich die Lösungen des Kaliumsulfids schnell und gehen in die Kaliumsalze der sauerstoffhaltigen Säuren des Schwefels über. In erster Linie entsteht aus dem Ion HS' durch Aufnahme von Sauerstoff das Thiosulfation (S. 303), $2\,HS' + 2\,O_2 = S_2O_3'' + H_2O$.

In der analytischen Chemie wird Kaliumsulfid verwendet, um die schwerlöslichen Sulfide solcher Metalle zu gewinnen, welche durch Säuren zersetzt werden; z. B. $K_2S + FeCl_2 = FeS + 2\,KCl$. Hierfür ist es nicht von Bedeutung, dass in der Lösung nur wenig S''-Ionen vorhanden sind, denn wenn solche durch den Niederschlag verbraucht werden, bilden sich aus HS' und OH' sofort neue. Doch wird für diese Reaktion Schwefelkalium weniger verwendet, als das gleich wirkende Schwefelammonium, da man letzteres, bez. seine Umsetzungsprodukte viel leichter wieder aus der Analyse entfernen kann, als das Schwefelkalium.

Erwärmt man eine Lösung von Schwefelkalium mit Schwefel, so werden grosse Mengen davon anfgenommen und es entstehen die Kaliumsalze der Ionen S_3'', S_4'' und S_5'' je nach der aufgenommenen Schwefelmenge. Sie sind alle dadurch gekennzeichnet, dass sie gelbrote Lösungen geben. Giesst man die Flüssigkeiten in Salzsäure, so scheiden sich die entsprechenden Säuren H_2S_2 bis H_2S_5 in Gestalt öliger Flüssigkeiten aus, die sehr leicht in Schwefel und Schwefelwasserstoff zerfallen und nicht im reinen Zustande bekannt sind. Verfährt man umgekehrt, dass man die Säure zur Sulfidlösung setzt, so erhält man alsbald Schwefel und Schwefelwasserstoff. Ersterer ist sehr fein zerteilt und bildet die Schwefelmilch (S. 263).

* Der eigentümliche Unterschied dieser beiden Reaktionen rührt daher, dass im ersten Falle die entstandenen Säuren H_2S_2 bis H_2S_5 dauernd mit der sauren, im anderen Falle mit der Schwefelkalium enthaltenden Flüssigkeit in Berührung sind. Letzterer Stoff wirkt aber katalytisch auf die Wasserstoffpolysulfide ein und beschleunigt ihren Zerfall in Schwefelwasserstoff und Schwefel.

Kaliumnitrat, KNO_3, oder Salpeter gehört neben Kochsalz zu den längstbekannten Salzen. Dies rührt daher, dass die Bedingungen seiner Bildung (S. 325), stickstoffhaltige Tierstoffe (Dünger) und Kalisalze (Asche), sich schon in einer sehr niedrigen Kulturstufe um die Wohnungen der Menschen anhäufen, so dass das entstehende Salz sich der Beobachtung bald darbietet. Das Salpetersäureion bildet sich aus Ammoniak unter Mitwirkung gewisser Bakterien (Salpeterbakterien), welche die Oxydation des Ammoniaks durch den Luftsauerstoff befördern. Sind keine Kaliumverbindungen zugegen, so entstehen andere Nitrate, insbesondere mittels der fast nie fehlenden Calciumverbindungen Calciumnitrat.

Der Salpeter wird aus solchen zufälligen oder willkürlich hergestellten Bildungsstätten durch Ausziehen mit Wasser gewonnen, wobei wieder vom Prinzip des Gegenstromes (S. 465) Gebrauch gemacht wird. Von den übrigen Stoffen, die gleichzeitig ausgezogen werden, wird er durch Krystallisation getrennt, was durch die grosse Verschiedenheit seiner Löslichkeit bei verschiedenen Temperaturen sehr erleichtert wird.

Im reinen Zustande ist das Kaliumnitrat ein farbloses, in rhombischen wasserfreien Krystallen anschiessendes Salz. Die Krystalle schliessen häufig Reste von „Mutterlauge", d. h. der Lösung, aus welcher sie sich gebildet haben, mechanisch ein, indem ein Krystall bei seinem Wachstum Hohlräume erst bildet und sie später verschliesst. Die eingeschlossene Flüssigkeit kann dann beim Trocknen des Produkts nicht entweichen. Diese Flüssigkeitseinschlüsse enthalten in der Mutterlauge alle die Verunreinigungen derselben und bedingen dadurch auch eine geringere Reinheit des erhaltenen Salzes, als sie die Substanz der Krystalle selbst darbietet; ihre Entstehung muss daher möglichst vermieden werden. Daraus ergiebt sich die Regel, dass man zum Zwecke der Reinigung nicht grosse, sondern kleine Krystalle herstellen muss; dies geschieht, wenn man die krystallisierende Flüssigkeit schnell abkühlt und in Bewegung erhält, so dass die entstehenden Krystalle voneinander getrennt werden und durch die Ablösung kleiner Teilchen zur Entstehung neuer Krystalle Anlass geben.

Gegenwärtig wird der Salpeter zum grössten Teile aus dem Natriumnitrat oder Chilesalpeter gewonnen, indem man Lösungen dieses Salzes mit Lösungen von Kaliumchlorid zusammenbringt. Aus der gemischten Lösung, welche die Ionen $K^{\cdot}$, $Na^{\cdot}$, Cl' und NO_3' enthält, wird sich das Salz zuerst abscheiden, dessen Löslichkeitsprodukt am ersten überschritten ist. Bei Vergleich der Löslichkeitslinien der vier Salze, die in Fig. 105 (S. 472) auf Mole bezogen dargestellt sind, ergiebt sich, dass

bei höherer Temperatur Chlornatrium die geringste molekulare Löslichkeit hat; beim Einkochen der Lösung wird sich daher Kochsalz ausscheiden. Ist hierdurch die Konzentration der Ionen Na˙ und Cl′ so gering geworden, dass das Produkt derselben dem Löslichkeitsprodukt nahe kommt, so lässt man die Lösung sich abkühlen. Bei niedriger Temperatur ist Kaliumnitrat bei weitem das am schwersten lösliche Salz, und man erhält eine reichliche Krystallisation von Kaliumnitrat. Die Mutterlauge, aus welcher jetzt ein grosser Teil der Ionen K˙ und NO_3' verschwunden ist, kann wieder in der Siedehitze zur Abscheidung von Chlornatrium gebracht werden, und so gelingt es, die Umwandlung der beiden Salze vollständig zu machen.

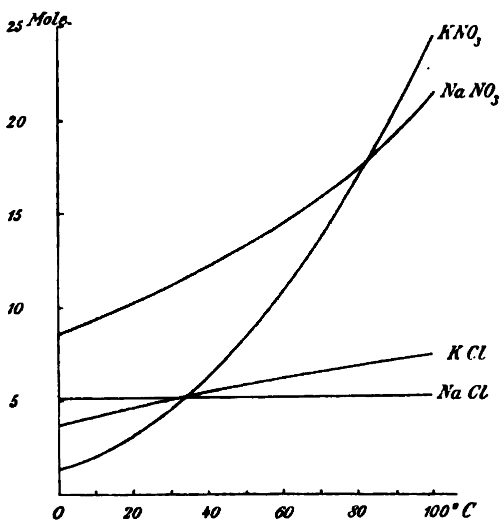


Fig. 105.

Das gleiche Trennungsverfahren kommt für die Reinigung des Rohsalpeters, der durch die Bakterienwirkung erhalten wird, in Frage, da dessen hauptsächliche Verunreinigung gleichfalls in Kochsalz zu bestehen pflegt.

Salpeter dient wegen seines grossen Sauerstoffgehaltes, der leicht abgegeben wird, zur Herstellung von Gemengen, die ohne Mitwirkung des Luftsauerstoffs verbrennen. Solche Gemenge finden in der Feuerwerkerei und als Explosivstoffe zum Sprengen und Schiessen Anwendung. Während früher der Salpeter fast der einzige zu solchen Zwecken anwendbare Stoff war, ist gegenwärtig eine sehr grosse Zahl anderer Stoffe bekannt, welche hierfür benutzt werden können, so dass die Bedeutung des Kaliumnitrats gegen früher sehr abgenommen hat, zumal auch zur Herstellung der Salpetersäure und ihrer Abkömmlinge das wohlfeilere Natriumnitrat den Salpeter verdrängt hat.

Das wichtigste Explosivgemisch ist lange Zeit hindurch das aus Salpeter, Schwefel und Kohle gemischte Schwarzpulver gewesen. Ein derartiges Gemenge verbrennt bei der Entzündung plötzlich, indem der Schwefel und der Kohlenstoff sich mit dem Sauerstoff des Salpeters vereinigen; dabei entsteht Kohlenoxyd und Stickstoff im gasförmigen Zustande, und die hierdurch hervorgerufene plötzliche Volum- bez. Druckvermehrung bedingt die Spreng- oder Schiesswirkung. Es handelt sich hierbei um die Umwandlung chemischer Energie in mechanische, und

die Bedeutung des Schiesspulvers und aller ähnlichen Stoffe beruht auf dem Umstande, dass bedeutende Mengen umwandlungsfähiger chemischer Energie sich aus verhältnismässig kleinen Mengen solcher Stoffe in sehr kurzer Zeit gewinnen lassen.

Die drei Bestandteile des Schiesspulvers werden so gemischt, dass der Hauptsache nach die Reaktion $2KNO_3 + S + 2C = K_2SO_4 + N_2 + 2CO$ stattfindet. Dies würde gemäss den Verbindungsgewichten der genannten Stoffe das Verhältnis 202 : 32 : 24 oder 1 : 0·159 : 0·119 ergeben; das thatsächlich benutzte Verhältnis ist schwankend und kommt durchschnittlich auf 1 : 0·16 : 0·16 heraus. Doch wird dabei nicht reiner Kohlenstoff angewendet, sondern ein durch sehr schwaches Verkohlen von dünnem Holz erhaltenes Produkt, welches noch grosse Mengen Wasserstoff neben Asche enthält. Hierdurch verläuft auch der chemische Vorgang mehr oder weniger abweichend von dem in der Formel gegebenen; insbesondere entstehen neben dem Kaliumsulfat noch sauerstoffärmere Verbindungen bis zum Kaliumsulfid.

Die nach der einfachen Formel entstehenden drei Mole Gas nehmen unter Atmosphärendruck bei 0^0 einen Raum von $3 \times 22400 = 67200$ ccm ein, während die 258 g des Gemisches kaum 100 ccm, also etwa 1/700 dieses Raumes einnehmen. Der sich hieraus ergebende sehr bedeutende Druck, der durch die Verbrennung des Schiesspulvers in einem geschlossenen Raume entsteht, wird noch erheblich dadurch gesteigert, dass die Temperatur sich durch die Reaktionswärme bedeutend, bis über Rotglut, erhebt. Aus den Bildungswärmen der beteiligten Stoffe berechnet sich die Reaktionswärme zu 686 J; wäre dieser Energiebetrag vollkommen in Bewegungsenergie verwandelbar, so würde 1 g Schiesspulver genügen, um ein Geschoss von einem Kilogramm mit einer Geschwindigkeit von 16×10^4 cm/sec., also 1·6 Kilometer/sec. zu bewegen. Thatsächlich kommt nur ein Teil der Energie zur Verwertung, da die entstandenen Gase das Geschützrohr bei ziemlich hoher Temperatur verlassen; ausserdem ist es noch nicht bekannt, welcher Teil dieser Gesamtenergie als freie, d. h. in andere Formen verwandelbare Energie (S. 215) vorhanden ist.

Salpeter schmilzt bei 339^0 und geht bei höherer Temperatur unter Sauerstoffverlust in Kaliumnitrit (siehe dieses) über. Die Reaktion ist von geschichtlichem Interesse, weil der Entdecker des Sauerstoffs, Scheele, auf diesem Wege zuerst reinen Sauerstoff gewonnen hat.

* Um diese Sauerstoffentwickelung anschaulich zu machen, schmilzt man über einem starken Brenner Salpeter in einem dünnwandigen Glase und erhitzt die Flüssigkeit so lange, bis sich die Gasentwickelung bemerkbar macht. Werden jetzt Stückchen Schwefel auf die schmelzende Masse geworfen, so verbrennen sie mit ausserordentlich glänzendem Licht, indem sich Kaliumsulfat bildet und niedrigere Oxydationsstufen des Stickstoffs in Gestalt brauner Dämpfe entweichen.

Kaliumnitrit, KNO_2, war lange Zeit das gebräuchlichste Salz der salpetrigen Säure und wurde für alle Zwecke verwendet, bei denen diese benutzt wurde, so insbesondere bei der Herstellung vieler künstlicher Farbstoffe. In neuerer Zeit ist es durch das wohlfeilere Natriumnitrit verdrängt worden. Kaliumnitrit ist ein im Wasser sehr leicht lösliches, gelbliches Salz, das aus Kaliumnitrat durch Erhitzen mit reduzierenden Stoffen, gewöhnlich Blei (S. 336), gewonnen wird. Da es schlecht krystallisiert, kommt es meist in Stangen gegossen in den Handel. Die wässerige Lösung reagiert basisch, denn die salpetrige Säure ist eine schwache Säure und ihre Salze sind in wässeriger Lösung merklich hydrolysiert.

Kaliumsilikat. Kali oder Kaliumkarbonat schmelzen mit Siliciumdioxyd in allen Verhältnissen zu glasähnlichen Massen zusammen, die sich, wenn sie nicht zuviel des letzteren enthalten, bei längerem Kochen in Wasser reichlich zu sirupähnlichen Flüssigkeiten lösen. Es gelingt nicht, irgend welche bestimmten Verbindungen darin nachzuweisen. Aus der basischen Reaktion der Lösungen kann man entnehmen, dass das vorhandene Kaliumsilikat teilweise hydrolytisch gespalten ist; durch Dialyse ergiebt sich, dass ein Teil der Kieselsäure im kolloidalen Zustande zugegen ist, und durch die elektrische Leitfähigkeit erfährt man, dass eine gegebene Lösung während der Aufbewahrung Veränderungen in solchem Sinne erfährt, dass sich immer mehr Hydroxylion und kolloidale Kieselsäure bildet, denn die Leitfähigkeit nimmt zu[1]), wenn man die Lösung unter sorgfältigem Ausschluss äusserer Einwirkungen aufbewahrt.

Die konzentrierte Lösung des Kaliumsilikats wird unter dem Namen Wasserglas in den Handel gebracht, da sie an der Luft zu einer glasartigen Masse eintrocknet. Sie bewirkt eine Art Verkieselung der damit getränkten oder überzogenen Stoffe und findet deshalb in der Technik eine ziemlich ausgedehnte Anwendung.

Kaliumfluorsilikat. Lösungen von Kieselflusssäure geben, wie bereits erwähnt, mit Kaliumion Niederschläge des sehr schwer löslichen Salzes K_2SiFl_6. Die Reaktion muss in saurer Lösung vorgenommen werden, da basische Flüssigkeiten die Kieselfluorwasserstoffsäure zersetzen (S. 436).

Der Niederschlag des Kaliumsalzes sieht ungewöhnlich aus, denn er ist in der Flüssigkeit fast unsichtbar und bildet, wenn er in einiger Menge in einem durchsichtigen Gefässe betrachtet wird, eine in blassen Farben

[1]) Hydroxylion bewirkt eine mindestens zweimal so grosse Leitfähigkeit, als irgend ein anderes Anion in äquivalenter Menge, wie sich aus den entsprechenden Untersuchungen ergeben hat. Da die Bildung anderer Ionen von grosser Leitfähigkeit hier ausgeschlossen ist, muss man aus der Zunahme der Leitfähigkeit auf die Zunahme von Hydroxylion in dem oben ausgesprochenen Sinne schliessen.

spielende, durchscheinende Masse, die an Opal erinnert. Die Ursache hiervon ist, dass der Brechungskoëfficient dieses Salzes dem des Wassers sehr nahe steht. Wird in eine Flüssigkeit ein festes Pulver gebracht, dessen Brechung mit der der Flüssigkeit nahe übereinkommt, so entstehen Interferenzfarben durch die teilweise gegenseitige Auslöschung der verschiedenen Strahlen, und das übrigbleibende Licht ist entsprechend gefärbt. Die Verschiedenheiten in der Grösse der Körperchen bedingen, dass verschiedene Strahlen ausgelöscht werden, und daher rührt das Irisieren.

Sehr ähnlich diesem Salze ist das Kaliumsalz der Borfluorwasserstoffsäure, $KBFl_4$ (S. 440).

Kaliumcyanid. Durch Erhitzen von Kalium mit Stoffen, die Stickstoff nebst Kohlenstoff enthalten, entsteht Cyankalium, KCN, das wichtigste Salz der Cyanwasserstoffsäure (S. 423). Früher stellte man es hauptsächlich her, indem man ein Gemenge von Kaliumkarbonat und stickstoffhaltiger Kohle, wie sie beim Verkohlen von Horn, Leder oder anderen tierischen Stoffen erhalten wird, erhitzte. Da Kaliumkarbonat und Kohle metallisches Kalium geben, so kommt die Reaktion auf die erstgenannte heraus. Das Produkt enthält sehr unreines Cyankalium, und da dieses nicht leicht krystallisiert, also schwer zu reinigen ist, so wurde das vorhandene Cyankalium durch Erhitzen der wässerigen Lösung mit Eisenverbindungen in ein verwickelter zusammengesetztes Salz, Ferrocyankalium oder Blutlaugensalz (siehe Eisen) übergeführt, das leicht durch Krystallisation gereinigt werden kann. Aus diesem wird dann wieder reines Cyankalium hergestellt.

Gegenwärtig, wo ein grosser Bedarf an Cyankalium zum Zwecke der Goldgewinnung aufgetreten ist, hat man noch andere Wege gesucht. Cyanverbindungen entstehen allgemein bei sehr hohen Temperaturen, wenn die Elemente Kohlenstoff und Stickstoff vorhanden sind (S. 423); so bilden sich beispielsweise in den Eisenhochöfen bedeutende Mengen Cyankalium. Technisch kann man es gewinnen, indem man über ein Gemisch von Kaliumkarbonat und Kohle bei hoher Temperatur Ammoniak leitet. Ferner entsteht Cyanbaryum aus Baryumkarbonat, Kohle und freiem Stickstoff bei der Temperatur des elektrischen Ofens; das Produkt wird mit Kaliumkarbonat oder -sulfat zu Cyankalium umgesetzt.

Cyankalium ist ein weisses, leicht lösliches Salz, dessen wässerige Lösung alkalisch reagiert und stark nach Blausäure riecht. Dies rührt daher, dass die Blausäure eine äusserst schwache Säure ist, deren Salze in wässeriger Lösung teilweise hydrolytisch gespalten sind; auch wirkt die Kohlensäure der Luft bereits zersetzend auf das Salz ein. Cyankalium ist ein starkes Gift; trotzdem hat es in der Technik vielerlei Anwendung. Man braucht es in der Photographie zum Auflösen von Silbersalzen, ferner für die Herstellung galvanischer Metallüberzüge, namentlich zur Vergoldung und Versilberung, und schliesslich in grössten Mengen zum Ausziehen des feinverteilten Goldes aus den goldführenden

Schichten, namentlich in Südafrika. Da alle diese Anwendungen auf der Bildung bestimmter Verbindungen mit den genannten Schwermetallen beruhen, so können sie erst bei diesen genauer dargelegt werden.

In der analytischen und präparativen Chemie dient Cyankalium als ein kräftiges Reduktionsmittel, welches in der Schmelzhitze viele Metalle aus ihren Oxyden oder Sulfiden auszuscheiden gestattet. Es geht dabei in Kaliumcyanat bez. Kaliumsulfocyanid über.

Über Kaliumcyanat ist das Wesentliche bereits (S. 425) mitgeteilt worden. Es ist ein weisses, in Wasser leicht lösliches Salz, das beim Ansäuern Kohlendioxyd entwickelt, während ein Ammoniaksalz in der Lösung entsteht. Diese Reaktion, die auf der Umwandlung der Cyansäure beruht, ist a.a.O gleichfalls schon erklärt worden.

Kaliumsulfocyanid oder Kaliumrhodanid, KSCN, ist das Salz, welches hauptsächlich benutzt wird, wenn es sich um Anwendungen des Rhodanions SCN′ handelt. Es ist ein farbloses Salz, das sich in Wasser leicht und unter sehr bedeutender Abkühlung auflöst. Man gewinnt es leicht durch Erhitzen von Cyankalium mit Schwefel.

Kaliumoxalat. Oxalsäure bildet mit Kalium nicht nur die beiden Salze, die gemäss ihrer zweibasischen Beschaffenheit zu erwarten sind, sondern ausserdem noch ein weiteres, das sich als eine Verbindung von Oxalsäure und saurem Kaliumoxalat auffassen lässt. Von den Salzen der Oxalsäure sind die Kaliumverbindungen die bekanntesten, da sie in den Säften verschiedener Pflanzen vorkommen, aus ihnen früh dargestellt worden sind und zur Kenntnis der Oxalsäure geführt haben.

Neutrales Kaliumoxalat, $K_2C_2O_4 + H_2O$, ist ein weisses, in Wasser leicht lösliches Salz, das in der Photographie Anwendung findet.

Saures Kaliumoxalat, $KHC_2O_4 + {}^1/_2\, H_2O$, führt den Namen Kleesalz, das aus dem Saft des Sauerklees durch Eindampfen und Krystallisieren zuerst erhalten worden ist. Es ist schwerer löslich, als das neutrale Salz, und findet Anwendung zur Entfernung von Tinten- und Eisenflecken, da es Eisensalze in lösliche (komplexe) Verbindungen überführt.

Kaliumtetroxalat nennt man das Salz $KHC_2O_4 . H_2C_2O_4 + 2\, H_2O$, welches man leicht erhält, wenn man eines der vorigen Salze mit dem erforderlichen Überschuss von Oxalsäure (oder etwas mehr) in warmer, konzentrierter Lösung zusammenbringt. Es krystallisiert dann bald aus, da es ziemlich schwer löslich ist. Man bedient sich des Salzes in der Massanalyse an Stelle der freien Oxalsäure, da es nicht so leicht verwittert wie diese und daher ein sicheres Abwägen bestimmter Mengen gestattet.

* Wenn man zwei gleiche Mengen saures Kaliumoxalat abwägt, die eine von diesen durch Erhitzen in Kaliumkarbonat verwandelt und dann mit der anderen zusammen löst, so erhält man nach dem Wegkochen der Kohlensäure eine genau neutral reagierende Flüssigkeit, zum Beweis, dass im sauren Oxalat genau halb so viel Kalium enthalten ist, als zur Herstellung des neutralen Salzes erforderlich ist. Auf diese einfache

Weise wurde schon 1808 durch Wollaston das Gesetz der multiplen Proportionen (S. 147) bewiesen.

Andere Verbindungen des Kaliums. Nicht salzartige Verbindungen kann das Kalium bei seiner grossen Neigung zur Ionenbildung nur bei Abwesenheit von Wasser entstehen lassen, und diese Verbindungen besitzen sämtlich die Eigenschaft, bei Berührung mit Wasser so zu zerfallen, dass Kaliumion neben den entsprechenden anderen Stoffen entsteht. Zu nennen sind folgende.

Kaliumperoxyd entsteht beim Verbrennen von Kalium in trockenem Sauerstoff. Seine Zusammensetzung schwankt zwischen den durch die Formeln K_2O_3 und K_2O_4 gegebenen Beträgen. In Wasser löst es sich unter Entwickelung von Sauerstoff und Bildung von Wasserstoffperoxyd.

Kaliumhydrür, K_2H oder K_4H_2, bildet sich, wenn Wasserstoff bei etwa 300° über Kalium geleitet wird. Es ist eine metallglänzende Masse, die bei höherer Temperatur wieder Wasserstoff verliert. Der Druck des Wasserstoffs nimmt mit steigender Temperatur zu, ist aber nicht von dem Zersetzungsgrade unabhängig, wie z. B. bei einem krystallwasserhaltigen Salze, sondern wird bei fortschreitender Zersetzung geringer. Dies rührt daher, dass der Stoff bei diesen Temperaturen flüssig ist und ein wechselndes Gemenge von Kalium und Kaliumhydrür darstellt. Ebenso, wie der Dampfdruck z. B. von wasserhaltiger Schwefelsäure mit dem Verhältnis von Wasser und Schwefelsäure in der Flüssigkeit veränderlich ist, und daher abnimmt, wenn man bei gegebener Temperatur einen immer grösseren Anteil des Wassers in Dampf übergehen lässt, so nimmt der Druck des Wasserstoffs aus dem flüssigen Gemische in dem Masse ab, wie dieses ärmer an Wasserstoff wird.

Dies ergiebt sich aus der Anwendung des Phasengesetzes auf den vorliegenden Fall. Wir haben zwei Bestandteile und zwei Phasen, nämlich das flüssige Gemisch und das Wasserstoffgas. Folglich sind noch zwei Freiheiten vorhanden, d. h. bei gegebener Temperatur können verschiedene Drucke bestehen, die von der Zusammensetzung der Flüssigkeit abhängen.

Mit Wasser bildet das Kaliumhydrür Kaliumhydroxyd und Wasserstoff. An der Luft entzündet es sich sehr leicht.

Durch Einwirkung von metallischem Kalium auf Ammoniakgas entsteht nach der Gleichung $2K + 2NH_3 = 2KH_2N + H_2$ eine graugrünliche Masse von Kaliumamid, welches man als Ammoniak ansehen kann, in welchem ein Verbindungsgewicht Wasserstoff durch Kalium ersetzt ist. Die Verbindung ist sehr reaktionsfähig und dient zur Herstellung anderer Stickstoffverbindungen, namentlich in der organischen Chemie. Durch Einwirkung von Stickoxydul geht sie in das Kaliumsalz der Stickstoffwasserstoffsäure über: $KH_2N + N_2O = KN_3 + H_2O$ (S. 354). Mit Wasser zersetzt sich das Kaliumamid zu Kaliumhydroxyd und Ammoniak: $KH_2N + H_2O = KOH + NH_3$.

Einundzwanzigstes Kapitel.

Natrium.

Allgemeines. Die chemischen Verhältnisse des Natriums sind denen des Kaliums überaus ähnlich, so dass in den meisten Fällen das eine Metall das andere für chemische Zwecke vertreten kann. Dies gilt insbesondere für solche Reaktionen, bei denen die Ionen in Betracht kommen. Die Ursache ist, dass auch das Natriumion dem Natriummetall gegenüber bei weitem den beständigeren Zustand darstellt, und daher die Reaktionen dieses Elements wie beim Kalium vornehmlich dadurch gekennzeichnet sind, dass das Ion aus dem Metall besonders leicht entsteht, das Metall aus dem Ion dagegen nur sehr schwierig. Da ferner auch der Zustand der Salze in fester Form dem Ionenzustande näher steht, als dem des Metalls, so wird das Natrium wie das Kalium sich zwar leicht aus einem seiner Salze in das andere verwandeln lassen, dagegen nur schwer aus einem Salze in das Metall oder eine diesem nahe stehende Verbindung.

In der Natur kommt metallisches Natrium nicht vor, da es überall Gelegenheit hätte, seine Tendenz, in Natriumion überzugehen, zu bethätigen. Dagegen ist Natriumion ausserordentlich verbreitet und kann neben dem Chlorion, mit dem zusammen es im Meerwasser auftritt, als das häufigste Ion in dem uns zugänglichen Teile der Erdoberfläche angesehen werden.

In älterer Zeit sind die beiden Elemente Kalium und Natrium in ihren Verbindungen miteinander verwechselt worden. Als man sie (S. 445) unterscheiden lernte, nannte man das Kali das vegetabilische und das Natron das mineralische Alkali, weil das erste vornehmlich aus Pflanzenasche, das andere aus Kochsalz gewonnen wurde. Später fand Klaproth, dass beide Elemente nebeneinander im Mineralreich vorhanden sind. Gegenüber dem Pflanzenreich besteht allerdings der wesentliche Unterschied, dass Kaliumverbindungen in erheblicher Menge in den Pflanzen vorhanden sein müssen, damit sich diese normal entwickeln. Natriumverbindungen fehlen zwar nie in den Pflanzen; sie sind aber mehr zufällige Bestandteile, die aus dem Boden, in dem sie immer anwesend sind, in die Pflanzen gelangen, ohne in diesen eine besondere Rolle zu spielen. Wenn also auch vielleicht eine normale Vegetation bei völligem Ausschluss von Natriumverbindungen behindert sein mag (worüber keine unzweifelhaften Nachweise vorliegen), so ist doch sicher, dass die Natriummengen, die eine Pflanze möglicherweise nötig hat, unverhältnismässig viel geringer sind, als die unentbehrlichen Kaliummengen.

Die Ursache dieses Unterschiedes wird man in folgendem Umstande suchen dürfen. Während der Boden, auf welchem Pflanzen gedeihen, die merkwürdige Eigenschaft hat, gelöste Kaliumverbindungen der Lösung zu entziehen, und so festzuhalten, dass sie nur in sehr geringem Masse

durch Wasser aufgenommen werden können, verhält er sich den Natriumverbindungen gegenüber anders. Diese werden vom Boden nicht aufgenommen und festgehalten, sondern filtrieren ohne Schwierigkeit durch. Während daher der Gehalt des Bodens an Kaliumverbindungen erheblich und von zufälligen Verhältnissen nahezu unabhängig ist, ist der an Natriumverbindungen wechselnd und zufällig. Nach dem Grundsatz vom Übrigbleiben des Zweckmässigen ist es verständlich, wenn die chemischen Bedürfnisse der Pflanzen, deren Befriedigung durch ein Alkalimetall (bez. dessen Ion) bewirkt wird, mit Hilfe des konstant anwesenden Kaliums gedeckt werden, da Organismen, deren Leben auf der Verwendung von Natriumverbindungen beruht, durch den leicht eintretenden Mangel an solchen dem Aussterben verfallen müssen.

Der gleiche Grund bewirkt die Anhäufung des Natriums im Meerwasser. Wenn bei der S. 431 geschilderten Zersetzung der Urgesteine durch Wasser und Kohlensäure die Alkalimetalle in Gestalt ihrer Ionen in Lösung gehen, so folgen sie zunächst der allgemeinen Bewegung des Wassers nach dem Weltmeere zu. Das Kalium wird auf diesem Wege aber grösstenteils aufgehalten, indem der Erdboden sich seiner bemächtigt; das Natriumion dagegen wandert unbehelligt bis ins Meer und wird nur in den seltenen Fällen wieder in fester Gestalt abgeschieden, wo das Meerwasser durch Verdunstung bis zur Bildung fester Salze konzentriert wird.

Solche Fälle sind namentlich in früheren geologischen Perioden eingetreten und haben zur Entstehung der Lager von Steinsalz oder Chlornatrium geführt, indem die beiden am reichlichsten im Meerwasser vorhandenen Ionen sich zusammen als festes Salz abgeschieden haben.

Natriummetall. Wir haben das metallische Natrium bereits bei verschiedenen Gelegenheiten als ein silberweisses, weiches und leicht schmelzbares Metall kennen gelernt, das in Berührung mit Wasser heftig reagiert und ebenso leicht Verbindungen mit vielen anderen Stoffen eingeht. Es verhält sich im allgemeinen dem Kalium ganz ähnlich und unterscheidet sich von diesem durch die etwas geringere Heftigkeit seiner Reaktionen.

So entzündet sich das Natrium nicht, wenn es auf Wasser geworfen wird; wohl aber gerät es in Brand, wenn man seine Bewegung und die dadurch bewirkte Abkühlung verhindert. Dies geschieht, wenn man das Metall auf nasses Papier oder auf eine wässerige Gallerte aus Leim oder Stärke legt. Dann verbrennt sowohl der entwickelte Wasserstoff, wie auch ein Teil des Metalls mit heller gelber Flamme, und in einem Raume, wo solch eine Verbrennung stattgefunden hat, brennen längere Zeit alle Flammen deutlich gelb. Dies rührt daher, dass die verstäubten Natriumverbindungen schon in geringsten Mengen die Flammen gelb färben (S. 87).

Das Natrium schmilzt bei 97·5 und siedet bei ungefähr 740°. Die Dichte seines Dampfes ist schwer genau zu bestimmen, doch stimmen die gemachten Versuche dahin überein, dass das Normalgewicht des Natriumdampfes gleich 23, also gleich dem Verbindungsgewicht ist. Diese Gleichheit ist eine allgemeine Eigenschaft der Metalle, soweit diese

in Dampfgestalt bekannt sind, und es werden später unzweifelhaftere Bestätigungen dieser Regel mitgeteilt werden.

Durch Vermischen mit anderen Metallen sinkt der Schmelzpunkt des Natriums. Dies ist besonders deutlich beim Zusatz von Kalium: man erhält auf solche Weise leicht Legierungen, welche bei Zimmertemperatur flüssig sind.

* Diese Erscheinung ist keineswegs als die Folge einer chemischen Verbindung zwischen beiden Metallen zu deuten; sie ist vielmehr eine einfache Folge der ganz allgemeinen Thatsache, dass der Schmelzpunkt jedes Stoffes durch solche Zusätze erniedrigt wird, welche sich in der flüssigen Form dieses Stoffes auflösen. Liegt der Schmelzpunkt des reinen Stoffes nicht sehr hoch über der Zimmertemperatur, so kann die Erniedrigung bis unter diese Temperatur stattfinden, und die fragliche Erscheinung tritt ein.

Die erste Herstellung des metallischen Natriums ist gleichzeitig mit der des Kaliums (S. 445) durch die Anwendung der Voltaschen Säule erfolgt. Bald darauf wurde die Gewinnung durch Destillation von Natriumkarbonat mit Kohle entdeckt, entsprechend dem beim Kalium erwähnten Verfahren. Nach dieser Methode ist denn auch seit etwa 1860 das Natrium im grossen gewonnen worden, da man das Metall zur Gewinnung von Aluminium benutzte. In neuester Zeit ist man wieder zum elektrolytischen Verfahren zurückgekehrt und gewinnt das Natrium durch Zerlegung von Natriumhydroxyd mittels des elektrischen Stromes. Bei dem verhältnismässig geringen Preise, den gegenwärtig die elektrische Energie hat, im Verein mit der guten Ausbeute lässt sich auf diesem Wege das Natrium weit billiger gewinnen, als nach der früheren Methode. Es ist sehr bemerkenswert, dass dieses Verfahren identisch ist mit dem, nach welchem Natrium zuerst dargestellt worden ist, denn auch damals hatte Natriumhydroxyd als Ausgangsmaterial gedient.

* Die Elektrolyse erfolgt in eisernen Töpfen, die durch eine durchlässige Scheidewand geteilt sind. An der Anode entweicht Sauerstoff, an der Kathode bildet sich Natrium und Wasserstoff. Das ausgeschiedene Metall ist leichter, als das flüssige Hydroxyd, und schwimmt deshalb oben auf; es wird von Zeit zu Zeit abgeschöpft.

* Auch durch Elektrolyse von geschmolzenem Chlornatrium kann man Natrium gewinnen. Doch bereitet der hohe Schmelzpunkt dieses Salzes grosse Schwierigkeiten. Durch Vermischung mit Chlorkalium kann man den Schmelzpunkt herabsetzen; man erhält dann Gemenge von Natrium mit wenig Kalium, aber kein reines Metall.

Metallisches Natrium findet in der Technik und im Laboratorium vielfältige Anwendung. Seine frühere Bedeutung für die Gewinnung anderer, schwer reduzierbarer Metalle hat es eingebüsst, da der Zweck meist leichter durch Magnesium und Aluminium oder auf elektrolytischem Wege erreicht werden kann. Dagegen dient es für viele Reaktionen in

der organischen Chemie als kräftiges Reduktionsmittel und für die Gewinnung reaktionsfähiger Zwischenprodukte.

Für solche Zwecke verwendet man das Metall am besten in einem Zustande, wo es eine grosse Oberfläche darbietet. Da wegen der Weichheit des Metalles ein Zerkleinern durch Stossen oder Feilen ausgeschlossen ist, so presst man es mittels einer eisernen Schraubenpresse (Fig. 106) durch enge Öffnungen und erhält es so in der Gestalt von Draht oder Band, je nach der Gestalt der Öffnung. Da es sich in diesem Zustande sehr schnell an der Luft oxydiert, so lässt man den Draht entweder unmittelbar in die Flüssigkeit treten, auf die er reagieren soll, oder man fängt ihn in einer sauerstofffreien Flüssigkeit auf. Das hierfür gewöhnlich benutzte Petroleum hat den Nachteil, dass es sich schwer entfernen lässt; für chemische Zwecke dient daher besser ein leichtflüchtiger Kohlenwasserstoff aus den niedrig siedenden Anteilen des Petroleums (Benzin oder Petroläther).

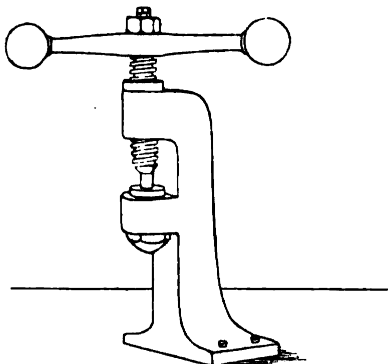


Fig. 106.

Natriumion. Die beim Kalium mitgeteilte allgemeine Kennzeichnung von dessen Ion findet auf das Natriumion fast wörtliche Anwendung. Auch dieses ist ein einwertiges Ion, das farblos ist und fast nur leichtlösliche Salze bildet. In dieser Beziehung übertrifft es noch das Kaliumion, da kaum ein schwerlösliches Natriumsalz bekannt ist, welches sich zur Erkennung dieses Ions bequem und sicher anwenden liesse. Ebenso ist keine in wässeriger Lösung entstehende Natriumverbindung bekannt, welche durch ihre Färbung die Erkennung des Natriumions ermöglichte. Dies rührt daher, dass alle wässerigen Lösungen, die Natrium enthalten, dies in Form von Natriumion führen, dass mit anderen Worten keine Natriumverbindung in Wasser aufgelöst werden kann, ohne zum grössten Teile in Natriumion überzugehen.

Der analytische Nachweis des Natriums würde also sehr schwierig sein, wenn nicht eine andere Eigenschaft vorhanden wäre, durch welche die Erkennung dieses Elements sehr leicht gemacht wird. Dies ist die gelbe Färbung, welche die Flamme durch die Anwesenheit von Natriumverbindungen erfährt (S. 87). Welcher Form oder Verbindung des Natriums dies gelbe Licht zuzuschreiben ist, hat man noch nicht mit Sicherheit ermitteln können; für analytische Zwecke genügt die Thatsache, dass alle Natriumverbindungen in sauerstoffhaltigen Flammen diese Erscheinung geben.

Um den Versuch auszuführen, bringt man in die nicht leuchtende Flamme eines Bunsenbrenners den zu untersuchenden Stoff; liegt er in Gestalt einer Lösung vor, so verdampft man diese und prüft den Rückstand. Als Träger des Stoffes dient ein dünner Platindraht, den man am Ende zu einer kleinen Schlinge zusammenbiegt.

Man überzeugt sich alsbald, dass eine Gelbfärbung der blassbläulichen Bunsenflamme fast durch alle Stoffe bewirkt wird. Hat der Platindraht einige Zeit an der Luft gelegen, so dass er mit etwas Staub bedeckt ist, so färbt er schon für sich die Flamme gelb, doch verschwindet die Färbung bald. Man braucht aber den so gereinigten Draht nur durch die Finger zu ziehen, und ihm alsbald wieder die gleiche Eigenschaft für einige Augenblicke zu erteilen.

Dies ist eine Folge von der grossen Verbreitung des Natriums einerseits und von der grossen Empfindlichkeit der Flammenfärbung andererseits. Indem man in einem grossen Raume etwas Natrium verdampfte und die Menge bestimmte, bei welcher eine in diesem Raume befindliche Bunsenflamme eben die Färbung zu zeigen begann, konnte man feststellen, dass weniger als 3×10^{-10} g Natrium ausreichend sind, um die Reaktion zu geben.

Die Schwierigkeit, welche in der grossen Verbreitung kleiner Natriummengen liegt, wenn es sich um den Nachweis erheblicherer Mengen dieses Elements in einer vorgelegten Stoffprobe handelt, kann man durch die Beobachtung der Dauer der gelben Flammenfärbung überwinden. Während die zufälligen Spuren von Natrium im Staube und in fast allen Stoffen nur eine schwache und wegen der Flüchtigkeit der Natriumverbindungen bald vorübergehende Gelbfärbung liefern, bewirken merkliche Mengen Natrium von der Ordnung eines Milligramms eine hellleuchtende gelbe Flamme, welche längere Zeit in unverminderter Helligkeit andauert. Einige Versuche mit bekannten Mengen von Natriumverbindungen belehren den Chemiker ein für allemal über die Unterschiede dieser Erscheinungen.

Für die quantitative Bestimmung des Natriums ist dies Verfahren natürlich nicht anwendbar. Hier scheidet man gewöhnlich die beiden Alkalimetalle Kalium und Natrium gleichzeitig in Gestalt gleichartiger Salze (z. B. der Chloride) ab, wägt sie gemeinschaftlich und bestimmt dann im Gemenge den Anteil des Kaliums nach den S. 453 geschilderten Methoden; der Unterschied giebt die Menge des Natriums.

*Ist man sicher, dass nur diese beiden Elemente vorliegen, so kann man das Verfahren der indirekten Analyse benutzen. Dies beruht darauf, dass von übereinstimmenden Verbindungen beider Elemente verschiedene Gewichtsmengen erforderlich sind, um mit gleichen Mengen irgend eines anderen Stoffes zu reagieren. Demgemäss geben sie auch verschiedene Mengen entsprechender Produkte bei gemeinsamen Umwandlungen. Dies wird an einigen Beispielen klar werden.

Da das Verbindungsgewicht des Natriumhydroxyds oder Natrons 40·06 ist, und das des Kalis 56·15, so wird 1 g des ersteren 1/40·06 l = 24·97 ccm und 1 g des zweiten 1/56·15 l oder 17·80 ccm normaler Säurelösung brauchen, um völlig neutralisiert zu werden (S. 194). Ein Gemisch aus beiden Hydroxyden wird eine Säuremenge brauchen, die zwischen beiden liegt. Sei in 1 g des Gemisches x g Natron und daher (1 — x) g Kali vorhanden, so wird die verbrauchte Säuremenge 24·97 x + 17·80 (1 — x) ccm betragen. Bestimmt man daher die zur Neutralisation eines solchen Gemisches erforderliche Säuremenge S, so kann man umgekehrt die Grösse x berechnen. Denn aus der Gleichung 24·97 x + 17·80 (1 — x) = S ergiebt sich x = (S — 17·80)/7·17.

Haben wir also beispielsweise 21·40 ccm Säure verbraucht, so folgt x = 0·502.

* Ähnlich sind die Verhältnisse bei der gemeinsamen Umwandlung in andere Verbindungen. Es sei z. B. ein Gemenge der beiden Chloride gegeben, und man verwandelt sie durch Eindampfen mit Schwefelsäure und Glühen in die entsprechenden Sulfate. Dann würde das Gewichtsverhältnis 2NaCl : Na_2SO_4 gleich 117·02 : 142·18 oder 1 : 1·215 sein, während beim Kalium das Verhältnis 149·18 : 174·34 oder 1 : 1·169 ist. Wird bei der Umwandlung eines unbekannten Gemenges beider Chloride aus 1 g desselben das Gewicht S der gemengten Sulfate erhalten, so gilt wieder die Gleichung 1·215 x + 1·169 (1 — x) = S und x = (S — 1·169)/0·046.

* Nennt man allgemein eine derartige Zahl, die der Reaktion des Natriumsalzes entspricht, n, und k die entsprechende Zahl des Kaliumsalzes, während S die für das Gemenge erhaltene Zahl ist, so gilt allgemein die Gleichung x = (S — k)/(n — k).

* Eine solche indirekte Analyse ist immer unsicherer, als eine direkte. Dies rührt einerseits daher, dass man die Voraussetzung machen muss, dass das vorgelegte Gemenge nur die beiden angenommenen Stoffe und keine anderen enthält, andererseits daher, dass die Genauigkeit des gesuchten Wertes x notwendig kleiner ist, als die der gemessenen Grösse S, während bei der direkten Analyse beide Grössen einander proportional sind und daher gleichen Genauigkeitsgrad haben. Macht man mit anderen Worten bei der Bestimmung einer Kaliummenge als Kaliumplatinchlorid einen Fehler von einem Hundertstel im Gewicht dieser Verbindung, so wird auch die daraus berechnete Kaliummenge um ein Hundertstel fehlerhaft. Macht man aber einen Fehler von einem Hundertstel bei der Bestimmung des Wertes S, so wird der Fehler grösser. Im ersten Beispiel steigt er auf 4 %, im zweiten auf mehr als 20 %, wie man sich durch die Ausrechnung leicht überzeugen kann. Dies rührt daher, dass die gesuchte Grösse x nicht dem gemessenen Werte S, sondern dem Unterschiede S — k proportional ist, wie die Formel ausweist. Wenn k z. B. halb so gross ist, wie S, so wird ein Fehler von einem Hundertstel in S gleich einem Fehler von zwei Hun-

dertsteln in S — k sein, und demgemäss wird auch x um zwei Hundertstel seines Betrages falsch bestimmt werden. Es verhält sich allgemein der verhältnismässige Fehler im Resultat zu dem in S wie S zu (S — k) und wird um so grösser, je kleiner dieser Unterschied S — k wird.

*Die praktischen Regeln, die sich für die Auswahl indirekter Methoden hieraus ableiten lassen, sollen hier nicht entwickelt werden; vielmehr mag ihre Aufstellung der Überlegung des Lesers überlassen bleiben.

Natriumhydroxyd. Die Eigenschaften dieser wichtigen Verbindung sind bereits geschildert worden; sie bildet neben dem Kali den Typus der starken Base.

Dem Wasser gegenüber verhält sich das Natron wie das Kali: es löst sich unter starker Erwärmung zu einer sehr konzentrierten Lösung auf, aus der sich in der Kälte ein Hydrat $2\,NaOH + 7\,H_2O$ abscheidet. Beim Einkochen geht die Lösung wie die des Kalis in den Zustand der geschmolzenen wasserfreien Verbindung über; der Grund für dies vom gewöhnlichen Verhalten der Lösungen fester Stoffe abweichende Verhalten ist der gleiche wie beim Kali. An feuchter Luft zerfliesst das Natron unter Wasseraufnahme, doch wird es viel schneller durch Kohlensäureaufnahme wieder fest, als zerflossenes Kali, da bereits das normale Karbonat des Natriums ein luftbeständiger Stoff ist, der sich im festen Zustande ausscheidet.

Für die Darstellung des Natrons lassen sich die Ausführungen von S. 454 fast wörtlich wiederholen. Man gewinnt es durch Elektrolyse aus dem Chlornatrium oder Kochsalz, während es früher fast ausschliesslich durch Zersetzung von Natriumkarbonat mit Kalk hergestellt worden ist.

Handelt es sich um die Gewinnung kleiner Mengen von reinem Hydroxyd für Laboratoriumszwecke, so kann man vom metallischen Natrium ausgehen und es mit Wasser zersetzen. Eine der einfachsten Darstellungsmethoden ist, metallisches Natrium (am besten in Gestalt von Draht oder Band) in einer Schale von Platin oder Silber in einen Exsikkator zu bringen, den man mit Wasser beschickt. Das Natrium zersetzt den Wasserdampf und verwandelt sich in Natron, während der Wasserstoff entweicht. Man muss daher den Exsikkator mit einer Abzugsröhre versehen, die dem Wasserstoff den Austritt gestattet, ohne dass Kohlensäure aus der Luft eintreten kann. Dazu dient ein mit Natronkalk, d. h. einem Gemenge von Natron und Kalk beschicktes Rohr.

Auch kann man Natriumamalgam mit Wasser übergiessen. Die Zersetzung desselben erfolgt langsam und mässig, namentlich nachdem sich bereits etwas Natron gebildet hat, und man erhält eine verdünnte Lösung von sehr reinem Natron. Soll diese kohlensäurefrei sein, so hat man dafür zu sorgen, dass die im destillierten Wasser gewöhnlich vorhandene Kohlensäure vorher entfernt wird.

Endlich kann man sehr reine Natronlösung gewinnen, wenn man Natriumsulfatlösung durch Baryumhydroxyd zersetzt. Die geringen

Mengen des letzteren, die sich in der Natronlösung auflösen, entfernt man durch vorsichtigen Zusatz der erforderlichen Menge Natriumsulfatlösung.

Bei der Zersetzung des Wassers durch Natrium wird eine bedeutende Wärmemenge (183 J) entwickelt. Aus der entsprechenden Reaktionsgleichung lässt sich die Bildungswärme des gelösten Natrons zu 468 J ableiten. Da bei der Neutralisation des Natrons mit einer starken Säure weitere 57 J entwickelt werden (S. 207), so beträgt die Lösungswärme des Natriums in einer solchen Säure um ebensoviel mehr, als in Wasser, nämlich 240 J. Die gleiche Zahl giebt nach den Darlegungen von S. 209 die Bildungswärme des Natriumions aus dem Metall an, so dass wir die Gleichung haben $Na + aq = Na \cdot aq + 240\,J$. Der Wert ist etwas kleiner, als der für Kalium, doch ist der Unterschied gering.

Addiert man die Bildungswärme des Natriumions 240 J zu der irgend eines Anions, so erhält man die Bildungswärme des entsprechenden Salzes in wässeriger Lösung.

Die Reaktionen des Natrons rühren wie beim Kali hauptsächlich von dem Hydroxyl her; sie sind daher in diesem Umfange identisch mit denen des Kalis. In der That verwendet man im Laboratorium beide Hydroxyde ohne Unterschied, soweit es sich um Hydroxylreaktionen, d. h. um die Bethätigung basischer Eigenschaften handelt. Das gleiche gilt für die Technik; bestimmend für die Wahl ist hier nur der Preis. Früher war Natron erheblich billiger als Kali; gegenwärtig ist der Unterschied geringer.

Natriumperoxyd. Erhitzt man Natrium an trockener Luft, so verbrennt es zu einem schweren gelblichen Pulver, dessen Zusammensetzung durch die Formel NaO oder Na_2O_2 ausgedrückt ist. Über das Normalgewicht dieses Stoffes ist nichts bekannt; wegen seiner Beziehung zum Wasserstoffperoxyd hat die Formel Na_2O_2 eine gewisse Wahrscheinlichkeit.

In Wasser löst sich diese Verbindung, welche Natriumperoxyd heisst, zu einer alkalisch reagierenden Flüssigkeit auf, welche die Reaktionen des Wasserstoffperoxyds zeigt.

Eine Auflösung ohne Zersetzung lässt sich indessen kaum erreichen; gewöhnlich entwickelt sich gleichzeitig eine gewisse Menge Sauerstoff, die aber von den Versuchsumständen abhängt; sie ist um so geringer, je mehr eine örtliche Erhitzung vermieden wird.

Man kann daher annehmen, dass die Reaktion der Hauptsache nach durch die Gleichung $Na_2O_2 + 2\,H_2O = H_2O_2 + 2\,NaOH$ ausgedrückt wird. Indessen bestehen die beiden Stoffe Natron und Wasserstoffperoxyd nicht unabhängig nebeneinander, sondern es findet zwischen beiden eine chemische Bindung statt, die wahrscheinlich zur Bildung einer gewissen Menge Natriumperoxyd führt. Diese Menge wird von der Temperatur und der Konzentration abhängig sein; über ihren Betrag besitzt man noch keine genauen Messungen.

Die Lösung des Natriumperoxyds dient zu Oxydationszwecken an Stelle des Wasserstoffperoxyds, namentlich in der Bleicherei der Gewebe. Die Verbindung wird daher in grossem Massstabe hergestellt, indem man das Natrium in Gefässen aus Aluminium der Einwirkung trockener und kohlensäurefreier Luft aussetzt. Durch passende Einrichtungen, die auf dem Prinzip des Gegenstromes beruhen, vermeidet man eine zu grosse Temperaturerhöhung, durch welche die Gefässe leiden würden.

Auch in trockenem Zustande wirkt das Natriumperoxyd als ein sehr kräftiges Oxydationsmittel. Kohlehaltige Stoffe entzünden sich in Berührung damit sehr leicht von selbst, so dass man bei der Handhabung die Anwesenheit organischer Stoffe vermeiden muss.

Die im Natriumperoxyd vorhandene überschüssige Energie kann zur Gewinnung von metallischem Natrium benutzt werden, wenn man eine entsprechende „gekoppelte“ Reaktion (S. 211) hervorruft. Mischt man den Stoff mit etwas mehr als einem Zehntel seines Gewichtes trockener Kohle und erhitzt, so findet eine heftige Reaktion statt, bei welcher Natriumkarbonat entsteht und metallisches Natrium abdestilliert: $3 Na_2O_2 + 2 C = 2 Na_2CO_3 + 2 Na$. Dies ist eines der einfachsten Verfahren, um die Entstehung von metallischem Natrium aus einer seiner Verbindungen im kleinen zu zeigen.

Natriumchlorid. Das verbreitetste aller Natriumsalze ist das Chlorid, das als Kochsalz den Typus der Salze darstellt. Es kommt in der Natur sowohl in fester Gestalt als Steinsalz, wie im gelösten Zustande vor. Insbesondere enthält das Wasser des Weltmeers als hauptsächliche Nebenbestandteile Chlorion und Natriumion, d. h. Kochsalz. Die Konzentration des aufgelösten Kochsalzes ist in den verschiedenen Meeren etwas verschieden; in der Ostsee ist sie sehr klein, im Mittelmeer verhältnismässig gross. Dies rührt von dem Verhältnis zwischen Wasserzufluss und Verdunstung her. Überwiegt der Zufluss der Flüsse, deren Kochsalzgehalt sehr viel kleiner ist, als der des Meerwassers, die Verdunstung, so entsteht eine verdünntere Lösung; dies ist in der Ostsee der Fall. Überwiegt umgekehrt die Verdunstung, so konzentriert sich die nachbleibende Flüssigkeit mehr und mehr. Dies ist im Mittelmeer etwas der Fall; ein ganz besonders entwickeltes Beispiel dieser Verhältnisse bietet aber das tote Meer, dessen Salzgehalt der Sättigung nahe kommt.

Der durchschnittliche Kochsalzgehalt in 100 Teilen Meerwasser beträgt

Totes Meer	22·0
Mittelmeer	3·8
Atlantischer Ocean	3·6
Ostsee	0·5

Bei weit überwiegender Verdunstung wird schliesslich das Kochsalz krystallinisch abgeschieden und bildet Lager von Steinsalz. Häufig ist das Salz nicht rein, sondern mit anderen Stoffen, die im Wasser vorhanden gewesen waren, mechanisch vermengt.

Kommen die Wassermassen, die sich im Boden bewegen, mit salzhaltigen Schichten in Berührung, so lösen sie Salz auf und treten dann als „Salzsoolen“ auf. Aus diesen wird Kochsalz gewonnen, indem man das Wasser durch Verdampfen entfernt. Um hierbei einen Teil der Feuerung zu sparen, lässt man die Soole über hohe Wände herabrieseln, die aus Reisig gebildet sind, damit durch die freie Verdunstung an der Luft ein möglichst grosser Teil Wasser entfernt wird. Da die Soole hierbei an Gehalt (der nach „Graden“ der Senkwage bestimmt wird) zunimmt, nennt man das Verfahren Gradieren. Die Konzentration lässt sich so nur bis zu einem bestimmten Betrage steigern, da der Dampfdruck der Salzlösung um so kleiner wird, je salzreicher die Lösung wird. Auch hängt das Ergebnis ersichtlicher Weise von dem Betrage der relativen Luftfeuchtigkeit ab.

Chlornatrium krystallisiert unter gewöhnlichen Umständen in Würfeln des regulären Systems, die farblos und durchsichtig sind. Durch Verunreinigungen treten oft zufällige Färbungen des Steinsalzes ein; namentlich ist eine Rotfärbung durch Eisenoxyd sehr häufig.

Die Dichte des reinen Chlornatriums beträgt 2·15. Die Brechung und Zerstreuung des Lichtes ist gering. Eine besondere Eigenschaft des Steinsalzes ist seine Durchlässigkeit für Strahlen langer Wellen, die über das Rot hinaus liegen. Durch dies Verhalten unterscheidet es sich sehr von anderen Stoffen. Während z. B. Glas für die sichtbaren Strahlen gleiche Durchlässigkeit zeigt, wie Steinsalz, und deshalb ebenso durchsichtig erscheint, verhält es sich den langen Wellen gegenüber wie ein undurchsichtiger Stoff und absorbiert sie unter Umwandlung in Wärme.

Bei 775° schmilzt Kochsalz und beginnt gleichzeitig merklich zu verdampfen.

In Wasser löst sich Chlornatrium leicht auf. Die gesättigte Lösung enthält bei Zimmertemperatur 36 Salz auf 100 Wasser, und in der Siedehitze 39, also nur wenig mehr. Wie diese Eigenschaft bei der Trennung des Kochsalzes von anderen Salzen, deren Löslichkeit sich mit der Temperatur stark ändert, zur Verwendung kommt, ist früher bereits geschildert worden (S. 472).

Die Lösung des Chlornatriums zeigt die Reaktionen des Chlorions und die des Natriumions. Sie schmeckt rein salzig, und die höheren Tiere haben sämtlich das Bedürfnis, mit ihrer Nahrung grössere oder geringere Mengen Kochsalz aufzunehmen. Am ausgeprägtesten ist dies bei Kräuterfressern. Stellen, wo Kochsalz erlangbar ist, werden von Hirschen, Rehen und ähnlichen Tieren begierig, oft unter Lebensgefahr, aufgesucht. Fleischfressende Tiere haben eine viel geringere Neigung für Kochsalz. Dies hängt damit zusammen, dass mit der Pflanzennahrung relativ grosse Mengen von Kaliumsalzen in den Körper gebracht werden, durch welche die Ausscheidung des Natriums sehr befördert und ein Ersatzbedürfnis hervorgerufen wird. Besteht die Nahrung dagegen

aus Tieren, so werden beide Elemente bereits in dem Verhältnis aufgenommen, das dem tierischen Organismus entspricht.

Bei den Wirbeltieren finden sich die Natriumverbindungen hauptsächlich im Blutplasma und in den Körperflüssigkeiten, während das Kalium, wie erwähnt, sich in den Blutkörpern ansammelt.

Aus den wässerigen Kochsalzlösungen scheiden sich bei Temperaturen über -2^{0} die bekannten würfelförmigen Krystalle des wasserfreien Salzes aus. Bei der gewöhnlichen schlechten Ausbildung schliessen diese Krystalle etwas Mutterlauge ein, so dass sie beim Erhitzen kleine Mengen Wasser abgeben. Hierbei verwandelt sich das eingeschlossene Wasser in Dampf, dessen Druck mit steigender Temperatur steigt, bis er so gross geworden ist, dass die Stücke, in denen er eingeschlossen ist, zersprengt werden. Hat das Salz einmal diese „Verknisterung" erfahren, so lässt es sich von neuem ruhig erhitzen.

Bei niedriger Temperatur krystallisiert aus konzentrierten Kochsalzlösungen ein wasserhaltiges Salz von der Formel $NaCl + 2H_2O$ in monoklinen Krystallen aus. Diese sind nur bis -2^{0} beständig; erwärmt man sie höher, so schmelzen sie zu einer Flüssigkeit, aus der sich alsbald wasserfreies Kochsalz in Gestalt kleiner Würfel ausscheidet.

* Als unbeständigere Form entstehen diese Krystalle sogar bei Zimmertemperatur, wenn man eine Kochsalzlösung in dünner Schicht auf einer Glasplatte ausbreitet und durch Anblasen zu schneller Verdunstung bringt. Man beobachtet dann unter dem Mikroskop bei schwacher Vergrösserung die Ausscheidung schiefwinkliger Krystalle; nach kurzer Zeit treten an einzelnen Stellen die gewöhnlichen Würfel des Kochsalzes auf, welche die ersten Krystalle aufzehren.

Kochsalz dient nicht nur zu Speisezwecken, sondern ist als das verbreitetste Natriumsalz das Ausgangsmaterial für die Gewinnung des metallischen Natriums und aller anderen Natriumverbindungen. Von seinen Umsetzungen sind einige bereits erwähnt worden; andere werden alsbald zur Besprechung gelangen.

Natriumbromid und **Natriumjodid** sind dem Kochsalz ähnlich, nur leichter löslich als dieses. Beide bilden bei niedrigeren Temperaturen wasserhaltige Krystalle mit $2H_2O$, die denen des wasserhaltigen Chlornatriums isomorph sind. Doch sind die Temperaturen, bei denen sie schmelzen und sich in die wasserfreien Salze neben deren gesättigter Lösung verwandeln, höher. Beim Bromnatrium tritt dies um 50^{0} ein, beim Jodnatrium um 67^{0}.

Untersucht man die Löslichkeit dieser Salze in Wasser und deren Änderung mit der Temperatur, so findet man die in Fig. 107 dargestellten Verhältnisse. Die mit $NaBr + 2H_2O$ bezeichnete Linie bezieht sich auf das wasserhaltige Bromnatrium, die mit NaBr bezeichnete auf das wasserfreie Salz. Ähnliches gilt für die beiden Formen des Jodnatriums. Wie man sieht, hat jede der beiden Formen ihre eigene Lösungslinie, die von der anderen unabhängig ist. An der Stelle, wo beide

Linien sich schneiden, befindet sich der Punkt, wo beide Formen neben gesättigter Lösung bestehen können. Es ist dies dieselbe Temperatur, bei welcher die wasserhaltigen Krystalle zu schmelzen beginnen.

Hieraus ergiebt sich, dass jeder Form des Salzes eine eigene Löslichkeit zukommt, und dass beide Formen gleiche Löslichkeit bei der Temperatur haben, wo sie sich ineinander umwandeln. In dieser Beziehung verhalten sich also die Salze mit verschiedenen Mengen Krystallwasser ganz wie die verschiedenen Formen allotroper Stoffe (S. 267).

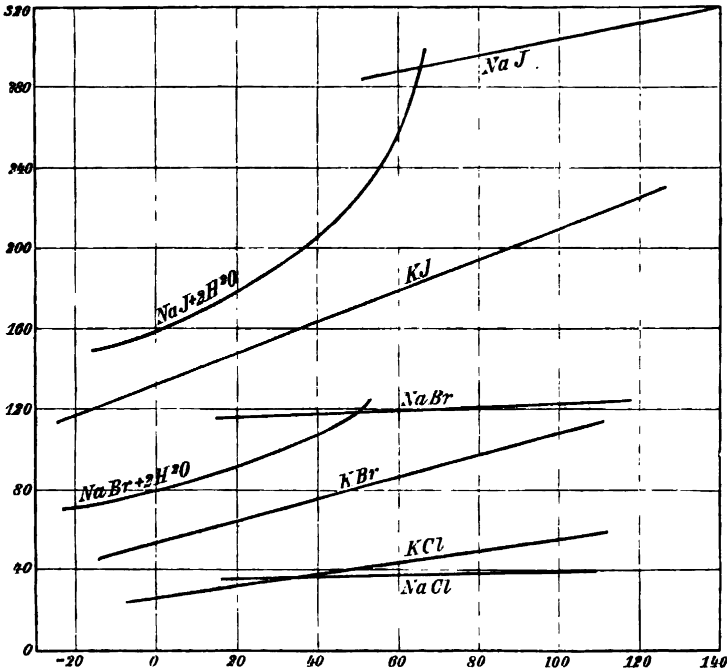


Fig. 107.

Wie aus der Zeichnung ersichtlich, sind die Lösungslinien über den Durchschnittspunkt beiderseitig verlängert. Dies bedeutet, dass die Umwandlung hier ebensowenig notwendig eintritt, wie bei den allotropen Umwandlungen, sondern dass beiderseits Überschreitungen möglich sind. Die Betrachtung der Figur lehrt ferner, dass jedesmal die unbeständigere Form die grössere Löslichkeit der beständigen gegenüber annimmt, so dass ein in Bezug auf die unbeständige Form gesättigte Lösung bei Berührung mit „Keimen", d. h. fertigen Krystallen der beständigen Form festes Salz dieser Form ausscheidet, also in Bezug auf dieses übersättigt ist.

Wenn man also z. B. bei 30° aus wasserfreiem Natriumbromid eine gesättigte Lösung herstellt, und man bringt Krystalle des wasserhaltigen Salzes hinein, so werden diese wachsen und die übrigbleibende Lösung wird die geringere Konzentration aufweisen, die dieser Form zukommt. Umgekehrt wird eine bei 30° hergestellte gesättigte Lösung des wasserhaltigen Salzes sich dem wasserfreiem gegenüber ungesättigt erweisen, d. h. sie wird noch gewisse Mengen dieses Salzes auflösen können. Dabei muss freilich sorgfältig das Vorhandensein des wasserhaltigen Salzes vermieden werden, denn es genügen äusserst kleine Mengen desselben, um die Ausscheidung dieser Form hervorzurufen. Hat man aber das wasserfreie Salz unmittelbar vor dem Versuche erhitzt, so ist alles wasserhaltige Salz zerstört und man kann es ohne Gefahr auflösen.

Diese Darlegungen sind allgemein. Sie zeigen, dass man von der Löslichkeit eines Salzes oder allgemein eines Stoffes nur dann sprechen darf, wenn man die Form angiebt, welche mit der Lösung im Gleichgewicht sein soll. Im allgemeinen hat jede Form ihre eigene Löslichkeit, und dort, wo die Löslichkeiten zweier Formen gleich werden, ist die Umwandlungstemperatur der einen Form in die andere.

Umgekehrt ist jede Linie, welche die Veränderung der Löslichkeit mit der Temperatur angiebt, für jede Form eines Stoffes stetig. Beobachtet man an einer Löslichkeitslinie einen Knick, so ist dies ein sicherer Beweis dafür, dass der feste Stoff, der mit der Lösung im Gleichgewicht steht, bei der Temperatur des Knickes eine andere Form angenommen hat.

Natriumbromat. Die reine Verbindung hat kein besonderes Interesse. Mit Natriumbromid gemischt, wie man das Salz nach der Reaktion $6\,NaOH + 3\,Br_2 = NaBrO_3 + 5\,NaBr + 3\,H_2O$ aus Natron und Brom erhält, bildet es ein Reagens, welches dazu dient, bekannte Mengen Brom in einer Lösung frei zu machen. Dazu braucht es nur mit einer Säure versetzt zu werden, worauf sich wieder die gleiche Menge Brom bildet, die zur Herstellung des Gemisches verwendet worden war. Die Reaktion kann durch $HBrO_3 + 5\,HBr = 3\,H_2O + 3\,Br_2$ oder in Ionen durch $BrO_3' + 5\,Br' + 6\,H^{\cdot} = 3\,H_2O + 3\,Br_2$ ausgedrückt werden. Man erhält das Gemisch, wenn man Natronlauge mit Brom versetzt, bis dessen Farbe bestehen bleibt und die Flüssigkeit eindampft; dabei geht das überschüssige Brom fort.

Natriumchlorat. Im Gegensatz zum Kaliumchlorat ist das Natriumchlorat ein sehr reichlich in Wasser lösliches Salz. Es findet daher gegenwärtig, wo man es technisch darzustellen gelernt hat, in vielen Fällen Anwendung, wo das Chloration wegen seiner oxydierenden Wirkung gebraucht wird, und eine grössere Konzentration der Lösung erwünscht ist, als das Kaliumchlorat sie erreichen lässt. Man gewinnt es ähnlich wie das Kaliumchlorat; es bildet schön krystallisierende Würfel und andere Formen des regulären Systems, welche die Eigenschaft haben,

die Polarisationsebene des Lichtes zu drehen, ähnlich dem Quarz. Während aber dieser die regelmässige Erscheinung nur zeigt, wenn das Licht die Krystalle parallel der Hauptachse durchsetzt, so dreht das Natriumchlorat die Polarisationsebene um gleiche Beträge unabhängig von der Richtung des Strahles im Krystall. Es ist dies die Folge davon, dass die Krystalle hier dem regulären System angehören, während die des Quarzes hexagonal sind.

Natriumnitrat. Dieses wasserfrei in grossen Rhomboëdern krystallisierende, bei 320° schmelzende Salz ist gegenwärtig die wichtigste Salpetersäureverbindung. Es kommt in Chile in grossen Mengen vor. Da in diesen Gegenden kein Regen fällt, so ist es möglich gewesen, dass das leichtlösliche Salz sich erhalten hat. Wie es entstanden ist, kann noch nicht mit Sicherheit oder Wahrscheinlichkeit gesagt werden; für die Entstehung aus den Salzen des Meerwassers spricht das konstante Vorkommen von Jodverbindungen in Gestalt von Natriumjodat. Welche Verhältnisse aber bestanden haben, um eine so kräftig oxydierende Wirkung hervorzubringen, dass neben dem Nitrat noch das Jod in Jodat und sogar ein Teil des Chlors in Perchlorat (das sich gleichfalls unter Umständen zu mehreren Prozenten im Chilesalpeter findet) übergegangen ist, ist noch rätselhaft. Vielleicht darf man vermuten, dass zur Zeit der Bildung dieses Salzes eine Ursache thätig gewesen ist, durch welche ungewöhnlich grosse Mengen Ozon entstanden sind; dessen Wirkung würde die Entstehung dieser hochoxydierten Stoffe aus irgend welchen vorhandenen Natriumverbindungen verständlich machen.

Das rohe Natriumnitrat ist mit Erde und Thon vermischt und wird durch einen einfachen Krystallisationsprozess gereinigt. Da das Salz seine Löslichkeit mit der Temperatur sehr stark ändert, wie aus der nachstehenden Tabelle ersichtlich ist, so ist eine Reinigung auf diesem Wege leicht und erfolgreich möglich.

Löslichkeit von Natriumnitrat.

Bei:	lösen 100 g Wasser:
— 6°	68·8 g $NaNO_3$
0	72·9
+ 20	87·5
40	102
60	122
80	148
100	180
110	200

Das Natriumnitrat wird als solches in grossen Mengen zu Düngezwecken verwendet; es bildet die wichtigste künstliche Stickstoffnahrung der Kulturpflanzen und seine Anwendung wird nur durch den Preis eingeschränkt. In Gestalt von Nitration ist der Stickstoff der Pflanze

am zugänglichsten und daher wirkt diese Düngung am schnellsten. Da der Boden aber diesen Stoff nicht festhält, wie er es mit dem Kali, der Phosphorsäure und dem Ammoniak thut, so muss man die Düngung mit Chilesalpeter unmittelbar vor dem Zeitpunkt geben, wo die Pflanze den Stickstoff braucht.

Weitere grosse Mengen von Natriumnitrat dienen zur Gewinnung von Salpetersäure (S. 325) und zur Umwandlung in Kaliumnitrat (S. 471). Ferner wird es zur Gewinnung von Nitroverbindungen gebraucht, indem man nicht erst Salpetersäure aus dem Salze abscheidet, sondern unmittelbar das Gemenge von Natriumnitrat und Schwefelsäure verwendet, welches beim Destillieren Salpetersäure geben würde. Endlich wird ein erheblicher Teil des Salzes in Natriumnitrit übergeführt, welches in der Herstellung künstlicher Farbstoffe massenhafte Verwendung findet.

Zur Herstellung von Schiess- und Sprengpulver an Stelle des Kaliumnitrats lässt sich Natriumnitrat nicht verwenden, weil die daraus hergestellten Pulver feucht werden.

Natriumnitrit. An Stelle des Kaliumnitrits, von dem es sich durch leichtere Reinherstellung unterscheidet, wird gegenwärtig Natriumnitrit in grossen Mengen dargestellt und verwendet. Es ist ein sehr leicht lösliches Salz von schwach alkalischer Reaktion, das mit Säuren übergossen rote Dämpfe von Stickstoffoxyden (S. 337) entwickelt. Man gewinnt es durch Erhitzen von Natriumnitrat mit metallischem Blei, ähnlich dem Kaliumnitrit (S. 474).

Natriumsulfat. Das neutrale Natriumsulfat, Na_2SO_4, ist in wasserhaltigen Krystallen von der Zusammensetzung $Na_2SO_4 + 10\,H_2O$ unter dem Namen Glaubersalz sehr bekannt. Es hat seinen Namen von dem Arzt und Chemiker Glauber (um 1640), der es in den Arzneischatz einführte und ihm grosse Heilkräfte zuschrieb, so dass er es das „sal mirabile" nannte. Seine Wirkung auf den menschlichen Organismus besteht wesentlich darin, dass es, wenn es in den Darm gelangt, den Darminhalt erheblich wasserreicher macht und so die Ausscheidung befördert.

* Diese Wirkung kommt dadurch zu stande, dass die Darmwände der Diffusion des Glaubersalzes erhebliche Hindernisse entgegensetzen. Die unter allen Umständen angestrebte Ausgleichung der Konzentrationen kann daher in diesem Falle nicht dadurch zu stande kommen, dass sich der gelöste Stoff den Körperflüssigkeiten zumischt, sondern es muss umgekehrt aus den letzteren Wasser in den Darm übertreten.

* Hieraus folgt, dass alle anderen Salze, welche die gleiche Eigenschaft de Undurchgängigkeit den Darmwänden gegenüber besitzen, ohne andere Wirkungen auf den Organismus zu äussern, sich in gleicher Weise verhalten müssen. Dies ist in der That der Fall; Magnesiumsulfat (Bittersalz) wirkt in ganz derselben Weise wie Glaubersalz.

Die Löslichkeitsverhältnisse des Natriumsulfats sind ziemlich verwickelt und werden durch Fig. 108 dargestellt. Man unterscheidet drei verschiedene Löslichkeitslinien, die drei verschiedenen Formen des Salzes angehören. Von diesen Formen ist eine, die bei höheren Temperaturen beständig ist, wasserfrei; bei mittleren Temperaturen ist das gewöhnliche Glaubersalz mit $10 H_2O$ beständig, und ausserdem kann man bei niederen Temperaturen noch ein unbeständiges Salz erhalten, welches nur $7 H_2O$ enthält.

Verfolgt man die Linien der Fig. 108 von rechts nach links, so findet man zunächst die mit o bezeichnete Linie des wasserfreien Salzes, welche entgegen dem Verhalten der meisten Salze nach den niederen Temperaturen ansteigt. Die Thatsache, dass das Salz seine Löslichkeit mit steigender Temperatur vermindert, steht mit der anderen Thatsache im Zusammenhang, dass das Salz sich unter Erwärmung in seiner nahezu gesättigten Lösung löst, oder unter Abkühlung sich aus einer übersättigten Lösung abscheidet (S. 223).

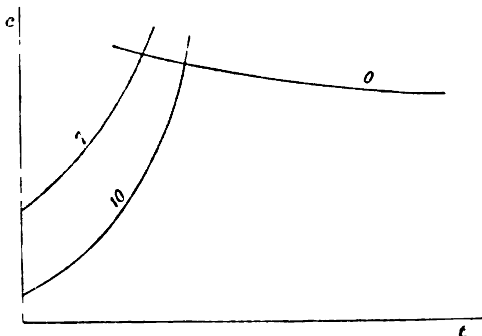


Fig. 108.

Man kann die Linie des wasserfreien Salzes bis etwa 20° hinab verfolgen. Von 32° ab aber sind die Lösungen in Bezug auf das gewöhnliche Glaubersalz mit $10 H_2O$ übersättigt, und man kann sie daher nur herstellen, wenn man die Gegenwart dieses Salzes streng vermeidet. Dies erfordert einige Vorsicht, denn das Salz ist, wie wir alsbald sehen werden, überall im Staub verbreitet.

Bei 32° wird die Linie des wasserfreien Salzes von der (mit 10 bezeichneten) Lösungslinie des Glaubersalzes geschnitten; hier können also beide Salze neben der Lösung bestehen, da in diesem Punkte beide gesättigte Lösungen gleichen Gehalt haben. Am leichtesten erhält man einen solchen Zustand, wenn man Glaubersalz auf 32° erwärmt. Es erfährt dann scheinbar eine Schmelzung. Doch handelt es sich um einen verwickelteren Vorgang, denn die Flüssigkeit hat nicht dieselbe Zusammensetzung wie das feste Glaubersalz, sondern ist wasserreicher. Dies rührt daher, dass sich gleichzeitig wasserfreies Salz ausscheidet; daher zergeht auch das Salz bei noch so langer Erwärmung auf diese Temperatur nicht zu einer klaren Flüssigkeit, sondern es bildet, nachdem alles Glaubersalz verschwunden ist, einen Brei von wasserfreiem Salz und gesättigter Lösung.

Die Lösungslinie des Glaubersalzes mit $10 H_2O$ lässt sich bis etwas unter 0° verfolgen. Die Löslichkeit des Salzes nimmt mit sinkender

Temperatur sehr schnell ab, so dass bei 0° die Flüssigkeit nur 0·05 Natriumsulfat (als wasserfreies Salz berechnet) enthält.

Soweit wir die Verhältnisse bisher betrachtet haben, handelt es sich um zwei unabhängige Lösungslinien, von denen die eine dem wasserfreien Salze zukommt, die andere dem Salze mit $10\,H_2O$. Von dem Falle des Brom- und Jodnatriums unterscheidet sich dieser Fall nur dadurch, dass eine der Linien absteigend ist, während dort beide Linien aufsteigend waren.

Es ist besonders zu betonen, dass der Knick in der Lösungslinie bei 32° nur daher rührt, dass die feste Phase des Lösungsgleichgewichts bei dieser Temperatur eine andere wird. Man hat früher geglaubt, dass bei dieser Temperatur in der Lösung etwas besonderes geschehe, etwa das Salz unterhalb 32° als wasserhaltiges, oberhalb als wasserfreies gelöst ist; man findet zuweilen noch jetzt ähnliche unbegründete Ansichten ausgesprochen. Indessen zeigt sich bei genauer Untersuchung der Eigenschaften der Lösung beim Durchgang durch diese Temperatur keinerlei Unstetigkeit, und an der Lösung ist diese Temperatur durch nichts von anderen Temperaturen ausgezeichnet. Das einzige, was sich bei dieser Temperatur ändert, ist die Beschaffenheit des festen Salzes, und dies ist der zureichende Grund für das Auftreten der neuen Lösungslinie.

Ein wenig verwickelter werden die Vorgänge nun noch dadurch, dass sich ziemlich leicht Lösungen herstellen lassen, die in Bezug auf das Salz mit $10\,H_2O$ erheblich übersättigt sind. Thatsächlich ist die Erscheinung der Übersättigung an keinem Stoffe vielfältiger studiert worden, als am Glaubersalz.

Man erhält derartige Lösungen, wenn man Glaubersalz mit der Hälfte seines Gewichts Wasser erwärmt, bis alle festen Teile verschwunden sind, und das Gefäss verschlossen sich abkühlen lässt. Der Verschluss braucht nicht luftdicht, sondern nur staubdicht zu sein; es genügt also z. B. ein Wattepfropf. Wenn man diesen nach dem Abkühlen entfernt, so tritt gewöhnlich augenblicklich eine Krystallisation ein. Dies rührt daher, dass Glaubersalz in dem Staube der Städte ausserordentlich verbreitet ist; es entsteht aus den überall vorhandenen Natriumverbindungen (S. 482) und der schwefligen Säure, welche sich beim Verbrennen der Steinkohle aus deren Schwefelgehalt bildet. Macht man die Versuche auf dem Lande fern von solchen Quellen glaubersalzhaltigen Staubes, so lässt sich auch die Krystallisation ausschliessen. Da man lange nicht glaubte, dass dies die Ursache der „freiwilligen" Krystallisation des Glaubersalzes sei, so erschien die Krystallisation der übersättigten Lösungen als etwas besonderes und geheimnisvolles. Durch das Arbeiten mit anderen Stoffen, die im Staube nicht oder nur selten vorkommen, kann man sich indessen überzeugen, dass den übersättigten Lösungen im allgemeinen eine grosse Beständigkeit zukommt, und dass sie eben nur gegen Keime ihrer eigenen festen Substanz unbeständig sind.

*Die Mengen des festen Stoffes, welche zur Krystallisation Anlass geben, sind klein, aber nicht unmessbar. Die Grenze liegt ungefähr bei einem Milliontel Milligramm.

Erkältet man eine übersättigte Lösung von Glaubersalz bis auf etwa 5^0, so treten andere Krystalle auf, welche die Zusammensetzung $Na_2SO_4 + 7\,H_2O$ haben, und deren Löslichkeitslinie in Fig. 108 gleichfalls angegeben ist. Diese Linie liegt durchgängig oberhalb der Linie des Salzes mit $10\,H_2O$ und daraus folgt, dass die mit dem Salz 7 gesättigten Lösungen in Bezug auf das Salz 10 immer übersättigt sind. Wenn man also in ein Gemenge, welches das Salz 7 neben Lösung enthält, etwas vom Salz 10 hineinbringt, so wird zunächst die Lösung so viel Salz ausscheiden, bis sie die Sättigung in Bezug auf 10 erreicht hat, d. h. die Konzentration der Lösung wird auf den Punkt gelangen, der unter dem ersten auf der Linie 7 belegenen Punkte auf der Linie 10 liegt. Eine solche Lösung ist aber ungesättigt in Bezug auf das Salz 7; die Folge ist also, dass sich dieses Salz auflösen muss. Dadurch wird die Lösung wieder übersättigt in Bezug auf das Salz 10 und dieses scheidet sich aus. Das findet offenbar so lange statt, bis schliesslich alles Salz 7 verschwunden und durch 10 ersetzt ist.

Man kann fragen, warum sich denn überhaupt erst das unbeständige Salz 7 ausscheidet, da doch die Lösung unmittelbar das beständige Salz 10 liefern könnte. Die Antwort liegt in der allgemeinen Regel von dem Erstauftreten der unbeständigeren Formen (S. 215).

Kühlt man schliesslich die Lösung bis auf etwa -15^0 ab, so scheidet sich aus ihr freiwillig Glaubersalz aus und die Übersättigung hört auf, auch ohne dass ein fertiger Keim des festen Salzes erforderlich war. Man kann das Gebiet, in welchem die Ausscheidung nicht ohne einen solchen Keim eintritt, als das *metastabile Gebiet* von dem *labilen Gebiet* unterscheiden, in welchem die Ausscheidung ohne Keim eintritt. Eine jede Überschreitung führt zunächst in das metastabile Gebiet und dann erst in das labile. Die Grenzen beider Gebiete sind indessen nur sehr schwierig festzustellen.

An der Luft *verwittern* die Krystalle des Glaubersalzes, d. h. sie verlieren Wasser und verwandeln sich in ein feines weisses Pulver von wasserfreiem Salz. Die Ursache hiervon ist, dass der Dampfdruck des Glaubersalzes (oder genauer eines Gemenges von Glaubersalz und wasserfreiem Salz) grösser ist, als der mittlere Wasserdampfdruck der Luft (S. 128), so dass das Salz Wasser verlieren und in wasserfreies übergehen muss.

*Man kann auf Grund dieser Bemerkung gegen die oben gegebene Erklärung der Krystallisation übersättigter Glaubersalzlösungen durch Staub den Einwand machen, dass hiernach gar kein Glaubersalz im Staub anwesend sein kann, sondern nur verwittertes Glaubersalz, d. h. wasserfreies Salz. Dies ist richtig, indessen zeigt der Versuch, dass auch verwittertes Glaubersalz die Krystallisation der übersättigten

Lösungen bewirkt und diese Eigenschaft erst verliert, wenn man es erhitzt hat. In dem bei gewöhnlicher Temperatur verwitterten Salze sind also anscheinend noch genügende Spuren von unverändertem Glaubersalz vorhanden, um die Krystallisation zu bewirken. Oder es entsteht bei der Verwitterung eine Form des Salzes, die bei Berührung mit der Lösung alsbald wieder Glaubersalz giebt, was das erhitzt gewesene wasserfreie Salz sicher nicht thut. Welche von diesen beiden Möglichkeiten der Wirklichkeit entspricht, ist bisher noch nicht ermittelt worden.

Unverletzte Krystalle von Glaubersalz lassen sich an trockener Luft aufbewahren, ohne zu verwittern; hat aber einmal an einer Stelle die Verwitterung begonnen, so schreitet sie von dort weiter, und zwar nach einem Gesetz, das durch die Krystallform des verwitternden Salzes bestimmt wird (S. 273). Es handelt sich aber wieder um eine Erscheinung vom Charakter der Überschreitungserscheinungen, die erst durch die Gegenwart einer weiteren Phase ausgelöst werden. Wendet man das Phasengesetz auf diesen Fall an, so ergiebt sich folgendes: Da ein Gebilde aus zwei Bestandteilen, Natriumsulfat und Wasser, vorliegt, so ist die Summe der Phasen und Freiheiten gleich vier. Sind wasserhaltiges Salz und Wasserdampf als zwei Phasen gegeben, so hat das Gebilde noch zwei Freiheiten, d. h. es kann bei gegebener Temperatur (innerhalb gewisser Grenzen) jeder beliebige Wert des Dampfdruckes bestehen. Kommt aber noch eine Phase hinzu, so bleibt nur eine Freiheit übrig, d. h. zu jeder Temperatur gehört ein bestimmter Druck. Ein solches Gebilde verhält sich daher wie eine reine Flüssigkeit, denn es hat einen bestimmten Dampfdruck, der unabhängig ist von den Mengen der Phasen, d. h. unabhängig von den Verhältnissen zwischen Glaubersalz, wasserfreiem Salz und Wasserdampf. Ein solches Gesetz hat sich in der That aus der Beobachtung ergeben, doch stellt sich dieser Druck langsamer ein, als der einer Flüssigkeit.

Da zur Definition des eben betrachteten Gebildes die beiden festen Phasen gehören, so folgt, dass man vom Dampfdruck irgend eines Hydrats kurzweg nicht sprechen darf; man muss vielmehr angeben, welcher zweite feste Stoff ausserdem mit dem Dampfe im Gleichgewicht sein soll. Viele Salze bilden mehrere Hydrate; es wird daher jede Kombination aus je zwei Hydraten (bez. einem Hydrat und dem Anhydrid) ihren eigenen Dampfdruck haben müssen. Auch dies hat der Versuch bestätigt.

Natriumsulfat wird als solches ausser zu medizinischen Zwecken noch in der Glasfabrikation und einigen anderen Industrien gebraucht. In viel grösseren Mengen tritt es als Neben- und Zwischenprodukt auf. Als Nebenprodukt wird es bei der Herstellung der Salzsäure aus Kochsalz und der Salpetersäure aus Natriumnitrat gewonnen. Der grösste Teil dieses Salzes wird weiter in Natriumkarbonat oder Soda verwandelt. Die Wege, welche hierzu führen, werden alsbald erörtert werden.

Auch in der Natur kommt Natriumsulfat vor. Als Mineral heisst es Thenardit. Es ist ein sehr häufiger Bestandteil der natürlichen Wässer; Wässer, welche grössere Mengen davon gelöst enthalten, wie das Karlsbader Wasser, dienen als Heilquellen zur Beseitigung von Ernährungsstörungen.

Saures Natriumsulfat. Das Salz wird auf dieselbe Weise hergestellt, wie das entsprechende Kaliumsalz, findet dieselbe Verwendung und zeigt dieselben chemischen Verhältnisse.

Natriumsulfit. Das neutrale Salz von der Zusammensetzung $Na_2SO_3 + 7H_2O$ kommt in grossen Krystallen in den Handel; es wird hauptsächlich in der Photographie als Zusatz zu den „Entwicklern" gebraucht, um diese gegen den Luftsauerstoff zu schützen. Die Entwickler sind alkalische Lösungen verschiedener organischer Verbindungen, welche dazu dienen, die Silberverbindungen der belichteten photographischen Platte zu metallischem Silber zu reduzieren. Das Natriumsulfit hat zwar kaum die Fähigkeit zu dieser Reduktion, es verhindert aber bis zu einem gewissen Grade die Oxydation der Entwickler an der Luft und hält sie daher länger ungefärbt und brauchbar.

Das Salz löst sich in Wasser leicht auf. Erhitzt man es, so zerfällt es ähnlich wie das Natriumsulfat in wasserfreies Salz und eine gesättigte Lösung; seine Löslichkeit zeigt entsprechende Änderungen.

An der Luft überziehen sich die Krystalle des wasserhaltigen Salzes bald mit einem pulverigen Überzug von Natriumsulfat, der durch Oxydation des Salzes entsteht. Man kann daher an dem Aussehen der Krystalle erkennen, ob das Salz noch brauchbar ist.

Auch das saure Natriumsulfit, $NaHSO_3$, ist bekannt. Es ist zerfliesslich und oxydiert sich an der Luft noch viel leichter als das neutrale Salz. Seine konzentrierte Lösung findet als „Sulfitlauge" technische Anwendung.

Die Oxydation der Lösungen dieser Salze an der Luft wird durch die Gegenwart organischer Stoffe wie Alkohol oder Zucker ausserordentlich verlangsamt. Es handelt sich wieder um eine katalytische Beeinflussung, welche diesmal aber nicht auf eine Beschleunigung, sondern auf eine Verzögerung des Reaktionsverlaufes gerichtet ist. Man kann die beschleunigenden Katalysatoren als die positiven von den verzögernden negativen unterscheiden.

Schwefelnatrium. Während bezüglich des Verhaltens der wässerigen Lösungen des Schwefelnatriums Na_2S und des Natriumsulfhydrids $NaHS$ auf die Darlegungen beim Schwefelkalium zu verweisen ist (S. 470), kann bezüglich der festen Salze erwähnt werden, dass aus Lösungen des Natriumsulfids wohlgeformte Krystalle des quadratischen Systems erhalten werden können, welche $9H_2O$ enthalten. Das wasserfreie Schwefelnatrium gewinnt man als eine fleischfarbene Masse durch Reduktion von Natriumsulfat mittels Kohle.

Unreine Gemenge verschiedener Natriumpolysulfide neben Natriumsulfat oder Natriumthiosulfat (je nach der eingehaltenen Temperatur werden unter dem Namen Schwefelleber durch Zusammenschmelzen von Soda mit Schwefel hergestellt und in der Medizin wie in verschiedenen Industrien verwendet.

Natriumthiosulfat ist das bekannteste Salz der Thioschwefelsäure (S. 304). Man erhält es durch Erwärmen von Lösungen des neutralen Natriumsulfits mit Schwefel; der letztere wird aufgelöst und in der Lösung befindet sich dann das Salz $Na_2S_2O_3$, dessen Zusammensetzung sich von der des Sulfits nur durch ein Verbindungsgewicht Schwefel unterscheidet. Aus der Lösung gewinnt man es durch Eindampfen in Gestalt grosser, durchsichtiger Krystalle des monoklinen Systems, die $5\,H_2O$ Krystallwasser enthalten.

Technisch wird Natriumthiosulfat aus dem Schwefelcalcium der Sodarückstände (S. 501) dargestellt; dieses geht durch Oxydation an der Luft in Calciumthiosulfat über, welches man mit Natriumsulfat umsetzt.

Das Salz wird in grossen Mengen verwendet. Zum Teil dient es in der Photographie zum „Fixieren". Es hat die Eigenschaft, schwerlösliche Silbersalze aufzulösen, und man behandelt die aus diesen entstandenen Bilder mit dem Salze, um das unveränderte Silbersalz zu entfernen und die Bilder am Licht unveränderlich zu machen. Die Theorie dieser Vorgänge wird beim Silber mitgeteilt werden.

Ferner werden grosse Mengen Thiosulfat als „Antichlor" gebraucht, um aus den Faserstoffen, die mittels Chlor gebleicht sind, die letzten Reste des freien Chlors zu entfernen. Freies Chlor wird von dem Salze in Chlorion übergeführt, welches unschädlich ist; gleichzeitig bildet sich Schwefelsäure. Die Reaktion kann geschrieben werden: $Na_2S_2O_3 + 4\,Cl_2 + 5\,H_2O = 2\,NaCl + 2\,H_2SO_4 + 6\,HCl$.

Ähnlich dem Chlor wirkt Brom. Jod dagegen führt das Thiosulfat nur in Tetrathionat über. Da die Reaktion schon bei früherer Gelegenheit (S. 306 u. 308) erörtert worden ist, so soll hier nur die Formel wiederholt werden: $2\,Na_2S_2O_3 + J_2 = Na_2S_4O_6 + 2\,NaJ$ oder in der Ionenschreibart $2\,S_2O_3'' + J_2 = S_4O_6'' + 2\,J'$.

Natriumthiosulfat dient daher in der Massanalyse zur Bestimmung von freiem Jod. Es hat für diesen Zweck den sehr wichtigen Vorzug, dass seine Lösungen an der Luft vollkommen haltbar sind und sich nicht oxydieren. Darin ist es dem Natriumsulfit, welches früher für den gleichen Zweck verwendet worden ist, weit überlegen. Man hat nur dafür zu sorgen, dass die Lösung des Thiosulfats nicht sauer wird: schon die Kohlensäure der Luft bewirkt in sehr verdünnten Lösungen die S. 304 geschilderte Zersetzung unter Abscheidung von Schwefel. Da die Jodreaktion sehr empfindlich ist, so verwendet man hier gerade mit Vorliebe verdünnte Lösungen und muss diese daher kurz vor dem Gebrauche herstellen. Am besten geschieht dies durch Verdünnen gemessener Mengen einer konzentrierten (z. B. normalen) Vorratlösung, die

sich lange unverändert hält. Eine solche Normallösung enthält, der oben gegebenen Reaktionsformel gemäss, ein Mol oder 248·34 g des krystallisierten Salzes $Na_2S_2O_3 + 5\,H_2O$ im Liter.

Setzt man eine Lösung von Natriumthiosulfat zu der jodhaltigen Lösung, die neutral oder sauer sein kann, so verschwindet eine entsprechende Menge des freien Jods und man kann das vollständige Verschwinden sehr leicht erkennen, wenn man etwas gelöste Stärke zusetzt und auf das Verschwinden der blauen Farbe der Jodstärke titriert.

Diese massanalytische Methode ist nicht auf die Messung von freiem Jod beschränkt, sondern man kann sie offenbar auf alle Stoffe anwenden, welche entweder Jodion aus Jod bilden, oder umgekehrt Jodion in freies Jod verwandeln. Zu den letzteren gehören die meisten Oxydationsmittel, zu den ersteren viele Reduktionsmittel. So kann man freies Chlor oder Brom, aber auch Chlorsäure, unterchlorige Säure, Jodsäure u. s. w. titrieren, indem man sie mit überschüssigem Jodkalium zusammenbringt, und das freigewordene Jod mit Thiosulfat misst. Um ein Beispiel zu geben, sei die Bestimmung des Kaliumjodats entwickelt. Dieses reagiert mit Jodkalium in saurer Lösung nach der Formel $KJO_3 + 5\,KJ + 6\,HCl = 6KCl + 3\,J_2 + 3\,H_2O$, oder in Ionenschreibart $JO_3' + 5\,J' + 6\,H^{\cdot} = 3\,H_2O + 3\,J_2$. Auf jedes Mol Jodation entstehen also 6 Verbindungsgewichte freies Jod und werden daher 6 Mole Natriumthiosulfat verbraucht.

Reduzierende Stoffe kann man messen, wenn man sie mit einer gemessenen überschüssigen Menge von freiem (in Jodkalium gelöstem) Jod zusammenbringt und die nach der Reaktion übrigbleibende Menge des Jods mit Thiosulfat zurückmisst.

Für manche Reaktionen ist es wichtig zu bemerken, dass bei der Wechselwirkung zwischen Jod und Thiosulfat sich der alkalimetrische Titer der Lösung nicht ändert. Es wird mit anderen Worten bei dieser Reaktion Wasserstoffion weder verbraucht, noch gebildet.

Erwärmt man das krystallisierte Salz auf 56°, so schmilzt es ohne einen festen Rückstand auszuscheiden; es verhält sich also anders, als Natriumsulfat oder Natriumsulfit. Das geschmolzene Salz kann man erkalten lassen, ohne dass es erstarrt; bringt man aber ein Stäubchen des festen Salzes hinein, so beginnt sofort die Krystallisation. Diese Schmelze eignet sich besonders gut, um zu zeigen, dass die Krystallisation nur durch die Gegenwart des festen Salzes bewirkt wird, und nicht etwa in einer Störung des „labilen Gleichgewichts der Atome“ besteht. Bringt man nämlich in eine etwas grössere Menge der erkalteten Schmelze einen Glasstab, dessen Ende man mit einem festhaftenden Überzuge des Salzes versehen hat (man muss alle lockeren Stäubchen sorgfältig entfernen), so geht die Krystallisation von dem Stabe allein aus und man kann nach einigen Augenblicken den Glasstab mit der daran haftenden Traube von Krystallen aus der Flüssigkeit herausheben, ohne dass diese zu krystallisieren fortfährt.

Natriumkarbonat. Das normale Natriumkarbonat, Na_2CO_3, ist ein weisses Salz, das in Wasser leicht mit basischer Reaktion löslich ist, wasserfrei bei 850° schmilzt und sich mit Wasser zu verschiedenen krystallwasserhaltigen Verbindungen vereinigen kann.

Ausser dem wasserfreien Salze sind mindestens vier Hydrate mit Sicherheit bekannt. Beim Einkochen der heissgesättigten Lösung scheidet sich ein Salz von der Formel $Na_2CO_3 + H_2O$ ab. Lässt man die Lösung an der Luft erkalten, so erhält man das gewöhnliche krystallisierte Salz, welches $10\,H_2O$ enthält. Beim Abkühlen der heissgesättigten Lösung unter Abschluss von Staub entstehen zwei verschiedene Salze, die beide $7\,H_2O$ enthalten, aber verschiedene Krystallform und auch verschiedene Löslichkeit besitzen. Welches von beiden entsteht, hängt wesentlich von der Konzentration der Lösung ab.

Ausser diesen Salzen sind noch weitere Hydrate mit 3, 5 und 15 Wasser beschrieben worden.

Jedes dieser Hydrate hat seine eigene Löslichkeit, und die verschiedenen Lösungslinien schneiden einander in ähnlicher Weise, wie dies beim Glaubersalz geschildert worden ist. Die beständigsten Formen sind die mit $10\,H_2O$ und mit $1\,H_2O$; beide verhalten sich zu einander wesentlich, wie Glaubersalz und wasserfreies Natriumsulfat. Auch darin besteht zwischen beiden eine Ähnlichkeit, dass die Löslichkeit des bei höherer Temperatur beständigen Salzes mit steigender Temperatur geringer wird. Der Umwandlungspunkt des Salzes mit $10\,H_2O$ in das mit $1\,H_2O$ und gesättigte Lösung liegt bei 34°; dort ist also Natriumkarbonat am reichlichsten in Wasser löslich.

Das saure Salz oder Natriumbikarbonat, $NaHCO_3$, krystallisiert wasserfrei und ist viel weniger löslich, als das normale Karbonat, denn 100 Teile Wasser lösen nur 9 Teile Salz bei 12° und 10 Teile bei 22°. Es verliert leicht beim Erhitzen und beim Kochen seiner wässerigen Lösung Kohlendioxyd (vgl. das entsprechende Kaliumsalz, S. 467).

Ausser diesen beiden Salzen sind noch Doppelsalze aus beiden bekannt, die zum Teil natürlich vorkommen (Trona und Urao). Die Zusammensetzung wird durch die Formel $HNa_3C_2O_6 + 2\,H_2O$ dargestellt. Sie hatten früher für die Technik Bedeutung als natürliche Soda, doch ist ihr Vorkommen im Verhältnis zum Bedarf sehr spärlich.

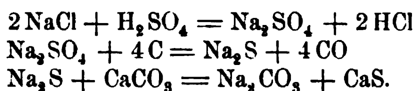
Das normale Natriumkarbonat ist unter dem Namen Soda eines der am längsten bekannten Salze. Es wurde früher aus der Asche der natronreichen Seepflanzen in derselben Weise gewonnen, wie Pottasche aus der Asche der kalihaltigen Landpflanzen, und fand wesentlich die gleiche Verwendung, wie die Pottasche, zur Herstellung von Seife und Glas. Der schnell steigende Bedarf an diesen Stoffen und der gleichzeitige Ersatz des Brennholzes durch die fossilen Brennmaterialien, deren Asche keine Alkalikarbonate enthält, liess die Notwendigkeit entstehen, andere Quellen für diese Stoffe ausfindig zu machen.

Zwar kommt Natriumkarbonat an einzelnen Orten zum Teil fest als Auswitterung des Bodens, zum Teil gelöst im Wasser von Quellen und Seen vor, doch sind die auf solche Weise zugänglichen Mengen durchaus unzureichend, um den grossen Bedarf zu decken.

Es wird daher seit dem Anfange des neunzehnten Jahrhunderts Natriumkarbonat künstlich aus dem verbreitetsten Natriumsalz, dem Chlornatrium, hergestellt. Nachdem sehr lange Zeit ausschliesslich das von Le Blanc angegebene Verfahren im Gebrauch gewesen war, wird es jetzt durch andere chemische sowie elektrolytische Methoden verdrängt.

Das Verfahren von Le Blanc ist ziemlich umständlich. Man verwandelt zuerst das Chlornatrium durch Schwefelsäure in Natriumsulfat, erhitzt dieses mit Kohle, um es zu Natriumsulfid zu reduzieren, und setzt endlich dieses durch Glühen mit Calciumkarbonat in Calciumsulfid und Natriumkarbonat um. Diese beiden Salze werden durch Ausziehen mit Wasser, in dem das Calciumsulfid sehr schwer löslich ist, getrennt.

In Formeln sind die Reaktionen die folgenden:



$$2\,NaCl + H_2SO_4 = Na_2SO_4 + 2\,HCl$$
$$Na_2SO_4 + 4\,C = Na_2S + 4\,CO$$
$$Na_2S + CaCO_3 = Na_2CO_3 + CaS.$$

Die zweite und dritte Reaktion wird in einer Operation ausgeführt, indem man das Natriumsulfat mit Kohle (Steinkohle) und Calciumkarbonat (Kalkstein) mischt und das Gemenge erhitzt.

Da bei diesem Verfahren sehr grosse Mengen Schwefelsäure verbraucht und entsprechende Mengen Salzsäure gewonnen werden, so ist eine Sodafabrik, die nach dem Verfahren von Le Blanc arbeitet, notwendig mit einer Schwefelsäurefabrik verbunden, und es schliessen sich noch weitere Einrichtungen an, um die Salzsäure, die als solche nicht in dem Masse verkäuflich ist, wie sie erzeugt wird, in andere Produkte, gewöhnlich Chlorkalk, umzusetzen.

Die Zerlegung des Kochsalzes geschieht mittels Kammersäure (S. 294), um die hohen Konzentrationskosten der Schwefelsäure zu sparen, und wird in gemauerten Flammenöfen ausgeführt. Die entweichende Salzsäure verdichtet man in grossen Töpfen aus Steinzeug. Das erhaltene trockene Natriumsulfat wird zerkleinert und mit Steinkohle und Kalkstein gemischt. Die Reaktion zwischen diesen Stoffen vollzieht sich bei mässiger Rotglut und wird gleichfalls in Flammenöfen ausgeführt. Da die Masse, um die Reaktion gleichförmig und vollständig zu machen, umgerührt werden muss, so hat man mechanische Ofenkonstruktionen erfunden, in denen dies durch Maschinenkraft geschieht, um die teuere menschliche Arbeit zu sparen.

Das Auslaugen der Schmelze (Rohsoda) geschieht bei 30° bis 40°, wo die Soda am löslichsten ist, nach dem Prinzip des Gegenstromes (S. 465). Beim Erhitzen der gesättigten Lösung scheidet sich ein in der Hitze schwerer lösliches Salz mit einem Verbindungsgewicht Krystall-

wasser aus, welches man durch Erhitzen in wasserfreies Salz überführt. Dies giebt die calcinierte Soda, die gewöhnlich in der grossen Technik gebraucht wird. Durch Auflösen in lauwarmem Wasser und Krystallisieren in der Kälte gewinnt man die Krystallsoda, $Na_2CO_3 + 10H_2O$, welche im kleinen Gebrauch benutzt wird, da sie sich sehr rasch auflöst.

Die auf diese Weise erhaltene Soda ist ziemlich unrein. Von der Darstellung her enthält sie wechselnde Mengen von Natriumsulfat, Natriumsulfid und Kochsalz. Das meiste Natriumsulfid, das von unvollständiger Umsetzung, zum Teil auch von der umgekehrten Reaktion mit dem Calciumsulfid beim Auslaugen stammt, bleibt allerdings in der Mutterlauge, die in den Betrieb zurückgegeben wird.

* Wird mehr Kohle zugesetzt, als den oben stehenden Gleichungen entspricht, so wirkt diese auf das Natriumkarbonat zusammen mit dem als Dampf vorhandenen Wasser ein und bildet Natriumhydroxyd neben Kohlenoxyd: $Na_2CO_3 + C + H_2O = 2NaOH + 2CO$. Man kann auf solche Weise unmittelbar Ätznatron gewinnen, doch ist das Produkt sehr unrein.

* Eine besondere Schwierigkeit bieten bei diesem Verfahren die Sodarückstände, die wesentlich aus Calciumsulfid bestehen. Es sind im Laufe der Zeit sehr verschiedene Wege ausgearbeitet worden, um aus ihnen den Schwefel in irgend einer Form wieder zu gewinnen, und dies geschieht gegenwärtig auch mit Erfolg dort, wo das Verfahren von Le Blanc noch in Gebrauch ist. Da indessen das Verschwinden dieses Verfahrens nur eine Frage der Zeit ist, so braucht an dieser Stelle auf die Methoden der „Schwefelregeneration" nicht eingegangen zu werden.

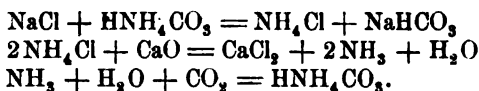
Die neue Methode, welche das ältere Verfahren bereits auf dem Kontinent so gut wie vollständig verdrängt hat, beruht auf folgenden Reaktionen. Es wird eine Kochsalzlösung mit Ammoniak versetzt und dann Kohlendioxyd eingeleitet. Dann bildet sich Natriumbikarbonat, welches sich in fester Gestalt ausscheidet, und Ammoniumchlorid, welches gelöst bleibt. Das letztere wird durch Kalk in Chlorcalcium und Ammoniak zersetzt, und das entstandene Ammoniak geht wieder in den Betrieb zurück.

Der chemische Vorgang kommt also darauf hinaus, dass man die Ionen $Na^{\cdot}$, $NH_4^{\cdot}$, Cl' und HCO_3' in konzentrierter Lösung zusammenbringt. Dann wird sich nach dem früher (S. 449) dargelegten Grundsätzen das Salz ausscheiden, welches die geringste Löslichkeit hat, und das ist in diesem Falle das Natriumbikarbonat. Zwar ist weder das Ammoniak noch die Kohlensäure für sich in erheblichem Betrage in Ionen zerfallen, wohl aber bilden beide alsbald Ionen, wenn sie innerhalb der Lösung zusammentreffen, da das Ammoniumbikarbonat ein Salz ist, dessen Lösung in demselben Masse in Ionen gespalten ist, wie die irgend eines anderen Neutralsalzes.

Man würde also den gleichen Erfolg erzielen, wenn man statt des Ammoniums ein anderes Kation anwendete, dessen Bikarbonat leichter

löslich ist, als Natriumbikarbonat. Beim Ammonium hat man aber den besonderen Vorteil, dass man aus dem übrigbleibenden Chlorid das freie Ammoniak wegen seiner Flüchtigkeit wieder leicht durch Kalk herstellen kann.

Die chemischen Reaktionen lassen sich also in folgende Formeln zusammenfassen:



$$NaCl + HNH_4CO_3 = NH_4Cl + NaHCO_3$$
$$2NH_4Cl + CaO = CaCl_2 + 2NH_3 + H_2O$$
$$NH_3 + H_2O + CO_2 = HNH_4CO_3.$$

Man verbraucht also ausser Kochsalz Calciumoxyd und Kohlendioxyd. Diese gewinnt man aus natürlichem Calciumkarbonat oder Kalkstein, der beim Erhitzen in die beiden Bestandteile zerfällt. Ferner wird das Natriumbikarbonat nur zum kleinsten Teile als solches in den Handel gebracht; der grösste Teil wird durch Erhitzen in neutrales Karbonat und Kohlensäure zersetzt: $2NaHCO_3 = Na_2CO_3 + CO_2 + H_2O$ [1]).

Die auf diesem Wege (nach Solvay) erhaltene Soda ist nicht nur wohlfeiler als die Le Blanc-Soda, sondern auch bedeutend reiner.

Reine Soda für besondere Zwecke gewinnt man, wenn man eine konzentrierte Lösung des unreinen Salzes mit Kohlendioxyd als Bikarbonat fällt, dieses mit kaltem Wasser auswäscht und durch Glühen in normales Karbonat verwandelt.

In der Analyse findet Natriumkarbonat mehrfache Anwendung. Einerseits dient es als Reagens, durch welches man Karbonation, CO_3'', in die gegebene Lösung bringen kann; da viele Karbonate in Wasser schwerlöslich sind, werden die betreffenden Kationen durch diesen Zusatz gefällt. Andererseits dient Natriumkarbonat zur Zerlegung verschiedener Salze in der Glühhitze, insbesondere zum „Aufschliessen" von Silikaten. Für diesen Zweck vermischt man es mit etwa einem gleichen Gewicht Kaliumkarbonat. Ein solches Gemenge schmilzt viel leichter, als jedes der Salze für sich. Es ist dies ein weiterer Fall der gegenseitigen Erniedrigung des Schmelzpunktes (S. 480).

Natriumphosphat. Von den drei Natriumsalzen der Orthophosphorsäure ist das Dinatriumsalz Na_2HPO_4 das bekannteste, und wenn von phosphorsaurem Natrium ohne weitere Bezeichnung die Rede ist, so ist dieses Salz gemeint. Es krystallisiert gewöhnlich in grossen, leicht verwitternden Krystallen, welche $12H_2O$ enthalten, doch teilt es mit den

[1]) Es ist nicht recht einzusehen, weshalb man die Zerlegung des Calciumkarbonats und die des Chlorammoniums nicht in eine Operation vereinigt, indem man aus beiden durch Erhitzen Ammoniumkarbonat gewinnt, welches man in der Kochsalzlösung auflösen kann. Das Kohlendioxyd aus der Spaltung des Natriumbikarbonats würde dann gerade ausreichen, um wieder Natriumbikarbonat aus der Lösung zu fällen. Vermutlich haben technische Schwierigkeiten Veranlassung zu dem Umwege gegeben.

meisten anderen Natriumsalzen die Eigenschaft, je nach der Krystallisationstemperatur mit verschiedenem Krystallwassergehalt auftreten zu können. So ist insbesondere noch ein Salz mit 7 H_2O bekannt, welches bei Temperaturen über 35° entsteht und sich auch beim Verwittern des wasserreicheren Salzes bildet.

Bei höherer Temperatur verliert das Salz zunächst sein Krystallwasser, und dann tritt der unvertretene Säurewasserstoff als Wasser aus und es entsteht das Natriumsalz der Pyrophosphorsäure: $2\,Na_2HPO_4 = Na_4P_2O_7 + H_2O$. Es ist dieser Vorgang das bequemste Verfahren, ein Pyrophosphat und daraus reine Pyrophosphorsäure herzustellen (S. 372).

* Dieser Vorgang ist von grossem geschichtlichen Interesse. Die Änderung der chemischen Reaktionen, welche mit dem Übergange verbunden sind, haben notwendig zu dem Schlusse geführt, dass die Beschaffenheit der Säure durch das Glühen eine wesentliche Änderung erlitten hat, und nachdem von Clark und Graham die eintretenden chemischen Vorgänge analytisch genau untersucht worden und als blosser Wasserverlust festgestellt worden waren, konnte Liebig auf Grund dieser Befunde die Theorie der mehrbasischen Säuren aufstellen. Denn da zu jener Zeit (1838) die Methoden zur Bestimmung der Normalgewichte noch nicht ausgebildet waren, hatte man alle Säuren der Einfachheit wegen so formuliert, dass sie nur ein Verbindungsgewicht vertretbaren Wasserstoffs enthielten. Liebig zeigte, dass man die Thatsachen viel zusammenhängender und übersichtlicher darstellen kann, wenn man auf diese Voraussetzung verzichtet und in den erforderlichen Fällen (insbesondere wo saure Salze herstellbar sind) die Formel der Säuren mit zwei oder mehr Verbindungsgewichten vertretbaren Wasserstoffs schreibt. Durch den später entwickelten Begriff des Normalgewichts haben diese Formulierungen Bestätigung gefunden.

Die wässerige Lösung des Dinatriumphosphats reagiert schwach basisch. Der Grund hierfür ist bereits an früherer Stelle (S. 372) dargelegt worden; der zweite Wasserstoff der Phosphorsäure ist wenig dissociiert und deshalb tritt bereits etwas Hydrolyse in den Lösungen der entsprechenden Salze ein.

Im Laboratorium dient die Lösung des Dinatriumphosphats, um Phosphation in Reaktion zu bringen. Wegen der eben berührten Dissociationsverhältnisse der Phosphorsäure enthält die Lösung des Salzes vorherrschend das Ion HPO_4''. Will man, was für die meisten Fällungsreaktionen erforderlich ist, das Ion PO_4''' zur Wirkung bringen, so muss man noch eine Base zusetzen, deren Hydroxyl mit dem Wasserstoff des Ions HPO_4'' Wasser bilden und es dadurch in PO_4''' verwandeln kann. Zwar tritt in der Lösung selbst diese Umwandlung nur zu einem kleinen Teile ein; wird aber infolge der Ausscheidung eines festen Stoffes fortlaufend das Ion PO_4''' aus der Lösung fortgenommen, so muss es sich immer wieder neu bilden, um das chemische Gleichgewicht in der Lösung herzustellen, und der angestrebte Zweck wird erreicht. Gewöhnlich wird Ammoniak

als basischer Zusatz benutzt, da hier ein Überschuss nicht schadet, wie das bei einem Überschuss von Natron oder Kali zuweilen der Fall ist.

Durch Eindampfen einer Lösung des gewöhnlichen phosphorsauren Natriums, der man die erforderliche Menge Natron gemäss der Gleichung $Na_2HPO_4 + NaOH = Na_3PO_4 + H_2O$ zugesetzt hat, gewinnt man das Trinatriumphosphat als ein in wasserhaltigen Oktaëdern krystallisierendes Salz, das sich mit stark basischer Reaktion in Wasser löst. Durch Zusatz von Phosphorsäure nach $Na_2HPO_4 + H_3PO_4 = 2\,NaH_2PO_4$ zum Dinatriumphosphat und Eindampfen erhält man das Mononatriumphosphat, das in zwei verschiedenen Formen, die beide $1\,H_2O$ enthalten, krystallisiert. Durch Erhitzen geht dies Salz in das Natriumsalz der Metaphosphorsäure über: $NaH_2PO_4 = NaPO_3 + H_2O$.

Die eben erwähnten Natriumsalze der Pyro- und Metaphosphorsäure stellen die bekanntesten Salze dieser Anionen dar. Während das Pyrophosphat nur geringe Verwendung (in der Medizin) findet, dient das Metaphosphat als vielgebrauchtes Reagens in der qualitativen Analyse. Es wird durch Erhitzen des Mononatriumphosphats als eine glasartige Masse erhalten, die auch nicht beim Auflösen und Eindampfen krystallisiert, und welche die Eigenschaft hat, in der Glühhitze viele Metalloxyde mit charakteristischer Farbe zu lösen. Um es anzuwenden, schmilzt man eine kleine Menge in einer Schleife aus Platindraht zu einer Perle und setzt dann den zu untersuchenden Stoff zu. Insbesondere die verschiedenen Schwermetalle geben charakteristische Färbungen in der „Phosphorsalzperle".

Natriumsilikat verhält sich dem Kaliumsilikat ganz ähnlich und wird als Natronwasserglas (S. 474) verwendet. Zusammen mit anderen Silikaten kommt es sowohl in der Natur (z. B. als Albit), wie als Kunstprodukt vor; insbesondere ist das gewöhnliche Glas ein Gemenge von Natrium- und Calciumsilikat.

Natriumborat. Von allen Salzen der Borsäure ist eine Natriumverbindung die bekannteste und am meisten angewendete. Sie heisst Borax und hat die Zusammensetzung $Na_2B_4O_7$, ist also das Natriumsalz der Tetraborsäure, $H_2B_4O_7$, die man aus vier Verbindungsgewichten Orthoborsäure durch Verlust von $5\,H_2O$ entstanden denken kann: $4\,H_3BO_3 - 5\,H_2O = H_2B_4O_7$.

Borax ist ein in Wasser nicht sehr leicht lösliches Salz, das bei niedriger Temperatur mit $10\,H_2O$, oberhalb 56° mit $5\,H_2O$ krystallisiert. Man unterscheidet die erste, wasserreichere Form als prismatischen Borax von dem wasserärmeren oktaëdrischen Borax. Das Verhältnis beider Salze ist dem zwischen Glaubersalz und wasserfreiem Natriumsulfat (S. 495) ähnlich, nur entsteht der oktaëdrische Borax auch in seinem unbeständigen Gebiete unterhalb 56° sehr leicht, wenn man Keime der prismatischen Form ausschliesst.

Durch Erhitzen verliert der Borax sein Wasser und giebt erst eine aufgeblähte, schwammige Masse und bei weiterer Temperaturerhöhung ein farbloses Glas, das beim Abkühlen amorph erstarrt.

Dieses Boraxglas hat ähnlich wie Natriummetaphosphat die Eigenschaft, Metalloxyde mit entsprechender Färbung aufzulösen, und wird daher in der qualitativen Analyse ebenso verwendet. Der Schmelzpunkt liegt indessen beim Borax erheblich höher, und die Farben sind auch zum Teil andere, so dass man die Reaktionen mit Borax und die in der Phosphorsalzperle unterscheiden muss. Diese Lösefähigkeit für Metalloxyde bedingt auch die Anwendung des Borax zum Löten. Das Löten beruht darauf, dass man zwei Stücke Metall miteinander verbindet, indem man sie aneinander passt und die nachbleibende Fuge mit einem leichter schmelzbaren Metalle in flüssiger Gestalt ausfüllt. Damit eine solche Verbindung haltbar ist, muss das flüssige Metall die zu verbindenden Oberflächen benetzen; dies wird aber durch die Oxydschichten verhindert, mit denen sich die meisten Metalle in der Hitze überziehen. Indem der Borax schmilzt, bedeckt er einerseits das Metall und verhindert den Zutritt des Luftsauerstoffs; andererseits löst er das vorhandene Oxyd auf und ermöglicht so die Benetzung durch das flüssige Metall, das „Lot“. Borax wird beim Löten mit schwer schmelzbarem Lot oder Hartlot (einem Gemenge von Kupfer, Zink und Silber) benutzt; für leichtschmelzbares Weichlot (Zinn und Blei) benutzt man die ähnlich wirkenden Stoffe Chlorzink, Salmiak, Kolophonium oder Stearinsäure.

Natriumacetat. Essigsaures Natrium oder Natriumacetat, $NaC_2O_2H_3 + 3H_2O$, ist ein leicht in Wasser lösliches Salz, das bei 58° in seinem Krystallwasser schmilzt; nach Zusatz einer geringen weiteren Wassermenge kann die Schmelze abgekühlt werden, ohne zu krystallisieren. Mit dieser Flüssigkeit, die sich beim Abschluss von „Keimen“ jahrelang flüssig erhält, kann man die Versuche über Überkaltung (S. 121) sehr bequem anstellen, da in der Luft gewöhnlich keine Keime des Salzes vorhanden sind, und daher die scheinbar freiwillige Krystallisation nicht leicht eintritt.

Im Laboratorium wird Natriumacetat oft verwendet. Es dient hauptsächlich in der analytischen Chemie für den Zweck, Lösungen herzustellen, die zwar sauer reagieren, aber nur einen sehr kleinen Gehalt an Wasserstoffion enthalten. Da verschiedene zu analytischen Zwecken hergestellte Fällungen von stark sauren Flüssigkeiten gelöst werden, sich aber schwach sauren gegenüber als genügend schwerlöslich erweisen, so ist ein derartiger Kunstgriff von grosser Wichtigkeit.

Man erreicht nun den angegebenen Zweck, wenn man der Lösung, welche Wasserstoffion, beispielsweise Salzsäure, enthält (oder in welcher durch die beabsichtigte Reaktion welche entsteht), Natriumacetat zusetzt. Das hierdurch in die Lösung gebrachte Acetion verbindet sich mit dem grössten Teile des vorhandenen Wasserstoffions zu nichtdissociierter Essigsäure, da die Essigsäure eine ziemlich schwache Säure ist, und es bleibt nur ein geringer Betrag von Wasserstoffion übrig. Entsteht durch die Reaktion neues Wasserstoffion, so erfährt es die gleiche Umwandlung, vorausgesetzt, dass noch Acetion vorhanden ist. Man muss darum das Natriumacetat in genügendem Überschuss zusetzen.

Das Verbindungsgewicht des Natriums ist im Anschluss an das des Silbers und Chlors (S. 230) bestimmt worden, indem man ermittelte, wieviel Silber zur Umwandlung einer bestimmten Menge Chlornatrium in Chlorsilber erforderlich ist, oder wieviel Chlorsilber aus einer gegebenen Menge Chlornatrium erhalten werden kann. Auf solche Weise hat sich ergeben Na = 23·06.

Zweiundzwanzigstes Kapitel.

Rubidium, Cäsium, Lithium und Ammonium.

Allgemeines. Zu den beiden Alkalimetallen Kalium und Natrium, die in der Natur in reichlichsten Mengen vorkommen, gehören drei andere Elemente, welche weit spärlicher angetroffen werden. Eines von ihnen, das Lithium, hat ein kleineres Verbindungsgewicht als die genannten Elemente, nämlich 7·03. Die beiden anderen, Rubidium und Cäsium, haben grössere Verbindungsgewichte, 85·4 und 132·9. In ihren chemischen Verhältnissen schliessen sich die beiden letzteren ganz dem Kalium an, während das Lithium in der Gruppe allein steht und seine chemischen Analogien vielmehr bei den Elementen der nächsten Gruppe, den Erdalkalimetallen, findet.

* Man kann angesichts dieses letzteren Umstandes fragen, weshalb man nicht lieber das Lithium dieser anderen Gruppe anschliesst. Die Antwort kann vollständig erst gegeben werden, nachdem alle Voraussetzungen für eine umfassende Systematik der Elemente erörtert worden sind. Hier sei nur als entscheidender Grund der angeführt, dass das Lithium ein einwertiges Ion bildet, wie die Alkalimetalle, während die von den Erdalkalimetallen gebildeten Ionen alle zweiwertig sind. Hiermit stehen Beziehungen der spezifischen Wärme und andere im Zusammenhange, welche alle dafür sprechen, dass das Lithium in der Gruppe der Alkalimetalle unterzubringen ist. Auch wird sich herausstellen, dass Abweichungen ähnlicher Art, wie sie hier beim Lithium angetroffen werden, ihrerseits wieder mehrfach und gesetzmässig zu beobachten sind.

Endlich ist diesem Kapitel noch das Ammonium (S. 345) angefügt worden, weil es ein einwertiges Anion $NH_4{}^{\cdot}$ bildet, das dem Kaliumion in sehr vielen Beziehungen ähnlich ist.

Rubidium und Cäsium. Nachdem Bunsen und Kirchhoff (1860) die Grundlagen der Spektralanalyse festgestellt hatten, ging der erstere daran, das neue Hilfsmittel auf verschiedene Stoffe anzuwenden, und fand in der That neue Spektrallinien, die keinem bis dahin bekannten Elemente angehörten, in der Mutterlauge der Dürkheimer Soole. Durch eine meisterhafte Arbeit[1]) schied er die entsprechenden Stoffe ab und

---

[1]) Bunsen hatte aus 240 kg Mutterlauge, entsprechend 44200 kg Soole, 9 g Chlorrubidium und 7 g Chlorcäsium gewonnen.

stellte fest, dass es sich um zwei neue Alkalimetalle handelte, die dem Kalium besonders ähnlich waren. Er nannte sie nach der Farbe ihrer auffallendsten Spektrallinien Rubidium (rot) und Cäsium (blau).

In der Folge wurden die beiden Elemente vielfach beobachtet, doch immer nur in sehr geringer Menge. Am reichlichsten findet sich Rubidium in den Mutterlaugen der Stassfurter Kalisalzfabrikation, aus denen es in Gestalt seines schwerlöslichen Aluminiumdoppelsulfats (Alauns) abgeschieden wird. Cäsiumverbindungen sind immer noch eine grosse Seltenheit.

Die Chemie dieser beiden Elemente ist, soweit sie erforscht ist, fast ganz mit der der Kaliumverbindungen übereinstimmend. Die entsprechenden Salze sind im allgemeinen isomorph und ähnlich in den Löslichkeitsverhältnissen. Insbesondere bilden sie schwerlösliche Salze mit der Platinchlorwasserstoffsäure, Kieselfluorwasserstoffsäure und Borfluorwasserstoffsäure; auch die sauren Salze der Weinsäure sind schwerlöslich. Daher giebt es keine einigermassen scharfe Trennungsmethoden dieser Elemente, und man ist auf unvollständige Trennungen auf Grund wenig verschiedener Löslichkeiten angewiesen, die nur durch häufige Wiederholung annähernd zum Ziele führen.

So schied Bunsen aus dem vorläufig angereicherten Gemenge der drei Chloride durch Zusatz von Platinchlorwasserstoffsäure in geringer Menge einen Niederschlag ab, der aus den schwerer löslichen Salzen der beiden neuen Elemente vermischt mit leichter löslichem Kaliumplatinchlorid bestand. Dadurch, dass er diesen Niederschlag mit kleinen Mengen Wasser auskochte und den in Lösung gegangenen Teil zu der ursprünglichen Flüssigkeit setzte, erhielt er ein immer schwerer lösliches Platinsalz, das endlich annähernd kaliumfrei geworden war. Die Trennung von Rubidium und Cäsium bewirkte er durch die Behandlung der Karbonate, bez. Hydroxyde mit Weingeist.

Das metallische Rubidium, das sich durch Destillation des Hydroxyds mit Magnesium erhalten lässt, hat die Dichte 1·5, schmilzt bei 38° und ist bei Zimmertemperatur sehr weich. Es verdampft leicht, entzündet sich an der feuchten Luft von selbst, ebenso in trockenem Sauerstoff. In Quecksilber löst es sich zu einem Amalgam, das sich wie Kaliumamalgam verhält.

Im Sauerstoff verbrennt Rubidium zu einem dunkel gefärbten Dioxyd RbO_2, das sich in Wasser zu Hydroxyd unter Bildung von Wasserstoffperoxyd und Sauerstoff auflöst Das Hydroxyd erhält man aus dem Sulfat durch Fällen des Sulfations mit Baryumhydroxyd.

Von den verschiedenen Salzen des Rubidiums ist nichts besonderes zu sagen.

Eine Eigentümlichkeit, welche sich beim Kalium nicht in merkbarer Weise entwickelt findet, ist die Fähigkeit des Rubidiums und Cäsiums, mit den Halogenen Verbindungen zu bilden, in denen drei oder fünf Verbindungsgewichte derselben auf ein Verbindungsgewicht Rubidium

vorhanden sind, in denen die Metalle also drei- oder fünfwertig erscheinen. Namentlich bilden sich diese Verbindungen leicht, wenn Brom oder Jod an ihrer Zusammensetzung teilnehmen. Sie scheiden sich als schwerlösliche, glänzend gelb bis braun gefärbte krystallinische Niederschläge aus, wenn man die betreffenden freien Halogene in die Lösungen des Brom- oder Jodrubidiums bringt. Durch diese Verbindungen wird eine Ähnlichkeit mit den Schwermetallen Thallium und Gold hergestellt (siehe diese), die man auch aus anderen Gründen den Alkalimetallen an die Seite gestellt hat. Beim Cäsium entstehen diese Verbindungen viel leichter, als beim Rubidium.

Metallisches Cäsium schmilzt bereits bei 26° und ist noch leichter flüchtig als Rubidium.

Lithium. Die Lithiumverbindungen wurden von denen der anderen Alkalimetalle durch Arfvedson (1817) unterschieden; das elementare Lithium wurde erst 1855 von Bunsen und Matthiessen durch Elektrolyse aus dem Chlorid hergestellt.

Das metallische Lithium ist der leichteste aller festen Stoffe; seine Dichte beträgt 0·59, so dass es auf Steinöl schwimmt. Es ist ein silberweisses, etwas zähes Metall, das erst bei 180° schmilzt und in der Rotglut noch nicht verdampft. An der Luft erhitzt entzündet es sich erst weit über 200° und verbrennt dann mit weissem, sehr hellem Licht, ähnlich dem Magnesium. Das Wasser zersetzt es unter Entwickelung von Wasserstoff und Bildung von Lithiumhydroxyd, doch weit weniger lebhaft, als die anderen Alkalimetalle.

Das Lithium bildet, wie die anderen Alkalimetalle, ein einwertiges, farbloses Ion $Li^{\cdot}$, das sich mit allen Anionen zu Salzen verbinden kann. Von den Ionen der anderen Alkalimetalle ist Lithiumion durch seine Fähigkeit unterschieden, verschiedene schwerlösliche Salze zu bilden, die alsbald Erwähnung finden werden. Andere Ionen ausser dem einwertigen ist das Lithium zu bilden nicht im stande.

Lithiumhydroxyd gewinnt man am einfachsten durch Zersetzung des Lithiumsulfats mit Baryumhydroxyd. Aus der Lösung scheidet sich bei starkem Eindampfen das Hydroxyd LiOH als eine farblose Masse aus, die in Wasser leicht, aber nicht so reichlich löslich ist, wie Kali oder Natron, und auch an der Luft nicht zerfliesst. Die Lösung hat indessen wesentlich dieselben Eigenschaften, wie Kali- oder Natronlösung, denn das Lithiumhydroxyd ist sehr nahe in demselben Masse in die Ionen $Li^{\cdot}$ und OH' zerfallen, wie die anderen Alkalien.

Die Verbindungen des Lithiums mit Chlor, Brom und Jod sind äusserst leicht löslich und zerfliessen an der Luft, da ihre gesättigten Lösungen einen kleineren Dampfdruck haben, als der mittlere Wasserdampfdruck in der Luft beträgt. Sie lösen sich in Alkohol und in einem Gemisch von Alkohol und Äther. Da die Chloride der anderen Alkali-

metalle in letzterem Gemisch fast unlöslich sind, so benutzt man dies Verhalten zur Trennung des Lithiums von jenen.

Fluorlithium ist dagegen ein in Wasser sehr schwer lösliches Salz.

Lithiumnitrat und -sulfat sind in Wasser leicht löslich.

Lithiumkarbonat, Li_2CO_3, ist in Wasser schwer löslich, da 100 Teile Wasser nur etwa einen Teil des Salzes aufnehmen. Dagegen ist das Lithiumbikarbonat viel leichter löslich, so dass man über fünf Teile des normalen Karbonats in 100 Teilen Wasser auflösen kann, wenn man Kohlendioxyd durch die Lösung leitet. Erhitzt man diese Lösung, so scheidet sich wieder das schwerlösliche normale Karbonat aus, indem Kohlendioxyd entweicht. Man kann dieses Verhalten sehr gut benutzen, um Lithiumverbindungen rein darzustellen. Es steht in auffallendem Gegensatze zu dem der anderen Alkalimetalle, bei denen die normalen Karbonate viel leichter löslich sind, als die Bikarbonate. Dasselbe Verhalten wie beim Lithium findet sich dagegen bei den Erdalkalimetallen wieder.

Normales Lithiumphosphat, Li_3PO_4, fällt aus Lösungen, die Lithiumion enthalten, wenn man sie mit Natriumphosphat und Ammoniak versetzt (S. 504), in Gestalt eines weissen, krystallinischen Niederschlages aus, der in Wasser sehr schwer löslich ist (1 Teil in 2500 Teilen Wasser) und bei Gegenwart von Phosphation noch schwerer löslich wird. Man benutzt die Reaktion zur Erkennung und Abscheidung des Lithiums.

Ein anderes, sehr bequemes Erkennungsmittel des Lithiums ist die rote Färbung, welche es der Bunsenflamme erteilt. Im Spektralapparat löst sie sich in eine rote und eine gelbe Linie auf; die letztere liegt neben der Natriumlinie nach dem roten Ende des Spektrums zu.

Durch diese sehr empfindliche Reaktion lässt sich nachweisen, dass Lithium ein sehr verbreitetes Element ist, wenn es auch nirgend in grösserer Menge angetroffen wird. So enthält die Tabaksasche meist Lithium und giebt, wenn sie mit Salzsäure befeuchtet in die Flamme des Bunsenbrenners gebracht wird, leicht die rote Lithiumlinie zu erkennen.

Metallisches Lithium verbindet sich sehr leicht mit Stickstoff zu Stickstofflithium oder Lithiumnitrid, NLi_3, welches mit Wasser in Lithiumhydroxyd und Ammoniak übergeht. Mit Wasserstoff verbindet es sich zu einem Hydrür LiH.

Ammonium. Bei der Besprechung des Ammoniaks (S. 344) ist bereits angegeben worden, dass sich dieser Stoff mit Wasser zu einem Hydroxyd vereinigt, welches in manchen Beziehungen den Hydroxyden der Alkalimetalle ähnlich ist. Die Zusammensetzung desselben ist NH_4OH, und seine Ionen sind Hydroxyl und das zusammengesetzte Kation $NH_4^{\cdot}$, das man Ammoniumion genannt hat, um neben seiner Abstammung vom Ammoniak seine Ähnlichkeit mit Kalium oder Natrium zu kennzeichnen.

In der That lässt sich das Ammoniumion in zahlreichen Salzen nachweisen, die neben diesem Kation die verschiedensten Anionen enthalten. Die Salze sind den Kaliumsalzen nicht nur analog zusammengesetzt, indem Ammonium an der Stelle von Kalium steht, sondern beide Reihen sind fast durchgehend isomorph und zeigen naheliegende Löslichkeitsverhältnisse, so dass hier Ähnlichkeiten bestehen, wie etwa zwischen Chlor und Brom, oder zwischen Kalium und Rubidium.

Angesichts dieser Ähnlichkeiten entsteht die Frage, ob ausser dem Ion Ammonium nicht auch ein dem metallischen Kalium entsprechendes Nichtion Ammonium bekannt ist. Die Antwort lautet nur teilweise bejahend. Versucht man, etwa durch Einwirkung von metallischem Kalium auf Ammoniumsalze das metallische Ammonium herzustellen, so erhält man nicht eine Verbindung NH_4, sondern deren Zersetzungsprodukte $2\,NH_3$ und H_2. Das gleiche tritt ein, wenn man ein festes oder gelöstes Ammoniumsalz mit Hilfe des elektrischen Stromes zu zersetzen versucht. Nur in einem besonderen Falle gelingt es hier, das Ammonium wenigstens vorübergehend zu fassen, nämlich wenn man als Elektrode metallisches Quecksilber anwendet. Dann erlangt das Quecksilber Eigenschaften, die denen einer verdünnten Auflösung von Kalium oder Natrium darin ähnlich sind, und es ist gegenwärtig keinem erheblichen Zweifel unterworfen, dass wirklich ein Ammoniumamalgam besteht. Allerdings ist der Gehalt an Ammonium stets nur sehr gering, denn auch in Gestalt des Amalgams erfährt das Ammonium die Zersetzung in Ammoniak und Wasserstoff und seine Existenz ist immer nur eine vorübergehende.

* Durch diese Zersetzung entwickelt sich mitten im Quecksilber Gas, und dieses nimmt eine eigentümliche schwammige Beschaffenheit an. Man gewinnt solches Ammoniumamalgam sehr leicht, wenn man einen grossen Tropfen Quecksilber mit der konzentrierten Lösung irgend eines Ammoniumsalzes übergiesst und durch einen in die Lösung eingetauchten Platindraht einen elektrischen Strom so in das Quecksilber leitet, dass es als Kathode wirkt. Ein Akkumulator giebt einen genügenden Strom. Man sieht alsbald das Quecksilber anschwellen und sich in eine graue, halbfeste Masse verwandeln, die ihre eigentümliche Beschaffenheit dem Umstande verdankt, dass sie einen Schaum aus sehr kleinen Bläschen darstellt.

* Das gleiche Produkt erhält man noch einfacher, wenn man etwas Natriumamalgam mit einer konzentrierten Lösung eines Ammoniumsalzes übergiesst. Metallisches Natrium geht dann in Natriumion über, während Ammoniumion in „metallisches“ Ammonium, bez. dessen Zersetzungsprodukte sich verwandelt.

Dass das entstandene Ammonium einigermassen metallischen Charakter hat, geht aus seiner Löslichkeit in Quecksilber hervor, denn ausser den Metallen hat kein anderer Stoff eine messbare Löslichkeit in Quecksilber. Sonst weiss man über die Eigenschaften des Ammoniums

nur, dass es sich in elektrischer Beziehung den Alkalimetallen ähnlich verhält, indem seine Stellung in der „Spannungsreihe“ (s. w. u.) der der Alkalimetalle zunächst liegt.

Ammoniumion, $NH_4^{\cdot}$, ist wie erwähnt dem Kaliumion sehr ähnlich. Es ist wie dieses farblos und bildet mit den Fällungsreagentien des Kaliumions, der Weinsäure und der Platinchlorwasserstoffsäure gleichfalls schwerlösliche Salze. Durch den leichten Übergang seines Hydroxyds in Ammoniak, das flüchtig ist, kann es von Kaliumion unterschieden werden.

Ammoniumhydroxyd, NH_4OH, ist nur in Lösung bekannt, da es sich beim Versuch, es durch Verdampfen des Wassers abzuscheiden, in Ammoniak und Wasser zersetzt. Eine wässerige Lösung von Ammoniak enthält sicher einen Teil des gelösten Gases als Ammoniumhydroxyd, von dem wieder ein Teil in die Ionen $NH_4^{\cdot}$ und OH' zerfallen ist. Durch die Messung der elektrischen Leitfähigkeit kann man auch bestimmen, welcher Anteil des gesamten Ammoniaks in Ionen übergegangen ist. Welches aber das Verhältnis zwischen dem nichtdissociierten Ammoniumhydroxyd (NH_4OH) in der Lösung und seinem Anhydrid Ammoniak (NH_3) ist, hat noch nicht bestimmt werden können. Dass ein nicht unbeträchtlicher Teil des Ammoniaks unverbunden vorhanden ist, geht bereits aus dem Geruche der Lösung hervor, da in Gasgestalt nur Ammoniak und nicht Ammoniumhydroxyd besteht; wie gross aber dieser Teil ist, weiss man nicht.

Die elektrolytische Dissociation der wässerigen Ammoniaklösung ist sehr viel kleiner, als die einer äquivalenten Kali- oder Natronlösung, und die Stärke des Ammoniaks als Base ist daher viel geringer als die der Alkalihydroxyde. In einer Lösung, welche ein Mol in zehn Litern enthält, beträgt die Konzentration des Hydroxylions nur 0·016 von der einer Kalilösung, und bei 100 l erst 0·042. Infolgedessen wirkt eine Ammoniaklösung viel schwächer basisch, als eine Kalilösung, und wird dort angewendet, wo eine solche geringere Wirkung wesentlich ist. Noch geringer wird die Konzentration des Hydroxyls, wenn ausserdem Ammoniumion in Gestalt eines Ammoniaksalzes reichlich zugegen ist. Denn, da bei einer gegebenen Gesamtkonzentration des Ammoniaks das Produkt aus der Konzentration des Ammoniumions und des Hydroxylions einen bestimmten Wert haben muss, so wird der zweite Faktor um so kleiner, je grösser der erste ist. Die Verhältnisse liegen hier genau so, wie sie für das Wasserstoffion der Essigsäure (S. 506) dargelegt worden sind.

Mit dieser geringen Dissociation hängt es zusammen, dass eine wässerige Lösung von Ammoniak trotz ihres Gehaltes an Ammoniumhydroxyd und seinen Ionen durch Sieden ganz von Ammoniak befreit werden kann.

Dieser Umstand dient zur Erkennung und Bestimmung des Ammoniums in seinen Salzen. Man erhitzt diese mit einem Überschuss einer

starken Base; das Hydroxyl derselben reagiert mit dem Ammonium unter Bildung von Wasser und Ammoniak, welches letztere sich beim Erwärmen verflüchtigt. Handelt es sich nur um die Erkennung, so genügt es, ein nasses rotes Lackmuspapier über die erwärmte Flüssigkeit zu halten; durch Ammoniak wird es blau gefärbt. Zu gleichem Zwecke dient ein mit starker Salzsäure befeuchteter Glasstab (S. 346). Soll das Ammoniak gemessen werden, so destilliert man die Flüssigkeit, indem man eine gemessene Menge einer Säure von bekanntem Gehalt vorlegt, und bestimmt nach Beendigung der Destillation durch Titrieren mit einer Barytlösung, wieviel von der Säure nicht durch das Ammoniak neutralisiert worden ist (S. 194).

Chlorammonium. Von den Salzen des Ammoniums ist das Chlorammonium oder der Salmiak, NH_4Cl, das bekannteste. Es ist ein weisses, leicht in Wasser lösliches Salz, das im regulären System krystallisiert, aber eine besondere Neigung hat, die Formen anderer Systeme nachzuahmen. Es verflüchtigt sich bei etwa 450° ohne zu schmelzen in Gestalt farbloser Dämpfe. Diese bestehen indessen nicht aus Chlorammonium, sondern sie sind ein Gemenge von Chlorwasserstoff und Ammoniak. Dies ergiebt sich aus ihrer Dichte, die nicht zu dem Normalgewicht 53·5 des Chlorammoniums führt, sondern zu einem halb so grossen Werte. Durch Diffusion (S. 95 und 296) kann man leicht nachweisen, dass der Dampf in der That ein Gemenge ist; durch eine poröse Scheidewand geht das leichtere Ammoniak viel schneller durch, als der schwerere Chlorwasserstoff, und dadurch reagiert der durchgegangene Teil basisch, der zurückgebliebene sauer.

*Diese Spaltung tritt nur ein, wenn das Chlorammonium eine Spur Wasser enthält. Hat man das Salz sehr sorgfältig getrocknet, so zerfällt es so langsam, dass man seine Dichte im unzersetzten Zustande bestimmen kann. Dass es sich hier um eine katalytische Beschleunigung durch den Wasserdampf handelt, geht daraus hervor, dass auch die umgekehrte Reaktion, die Verbindung von Chlorwasserstoff und Ammoniak zu Chlorammonium nur in Gegenwart von Wasserdampf schnell erfolgt. Hat man beide Gase sehr sorgfältig getrocknet, so kann man sie vermischen, ohne dass Nebel von Chlorammonium entstehen. Dies ist ein gutes Beispiel für das allgemeine Gesetz, dass ein Katalysator, der eine gewisse Reaktion beschleunigt, auch die entgegengesetzte beschleunigen muss.

Die wässerige Lösung des Chlorammoniums zeigt eine schwachsaure Reaktion, die von der beginnenden Hydrolyse des Salzes herrührt. Indem eine geringe Menge des Ammoniumions sich mit Hydroxyl aus dem Wasser zu Ammoniak und Wasser umsetzt, bleibt die entsprechende Menge Wasserstoffion übrig und bewirkt die saure Reaktion. Die Hydrolyse ist beim Chlorammonium als einem Salze der starken Chlorwasserstoffsäure gering, wird aber natürlich um so stärker, je schwächer die Säure des Ammoniumsalzes ist. Erhitzt man die Lösung zum Sieden,

so destilliert ein Teil des entstandenen Ammoniaks ab, und die saure Reaktion wird stärker.

Chlorammonium dient im Laboratorium wie in der Technik zu mannigfaltigen Zwecken. Seine Anwendung zum Löten beruht auf der Abspaltung von Chlorwasserstoff beim Erhitzen, wodurch die Oxydüberzüge der zu lötenden Metalle beseitigt werden. Seine weiteren Anwendungen zur Gewinnung solcher Chloride, die durch Wasser leicht unter Chlorwasserstoffverlust zersetzt werden, und als „Erregersalz" in den Voltaschen Ketten nach Leclanché, beruhen gleichfalls auf der Salzsäureabspaltung.

Ammoniumbromid und **Ammoniumjodid** finden in der Photographie Verwendung. Das erstere ist ein weisses, dem Ammoniumchlorid ähnliches Salz; letzteres ist im reinen Zustande gleichfalls weiss, ist jedoch schwer farblos zu erhalten, da es sehr schnell braun wird. Dies beruht darauf, dass es ein wenig hydrolytisch gespalten wird, wenn es an der Luft feucht wird, d. h. etwas Lösung bildet. Der abgespaltene Jodwasserstoff wird aber sofort durch den Luftsauerstoff oxydiert (S. 241), es entsteht freies Jod und dieselbe Reihe von Reaktionen beginnt von neuem. Durch Abhaltung der Luft oder des Wassers wird das Salz haltbar.

Ammoniumnitrat. Dies Salz ist schon bei früherem Anlass (S. 349) erwähnt worden, da es durch seine Zersetzung in Stickoxydul und Wasser beim Erwärmen zur Darstellung dieses Gases dient. Man gewinnt es durch Neutralisieren von Salpetersäure mit Ammoniak oder Ammoniumkarbonat und Eindunsten. Auf glühende Kohlen geworfen, zersetzt es sich unter Entflammung; für sich oder mit Kohle gemischt, kann es zur Explosion gebracht werden, und dient daher zur Herstellung von Sprengmitteln. Diese sind schwer entzündlich und daher ungefährlich in der Anwendung. Da sich der Stoff vollständig in Gase und Dämpfe verwandelt, so ist auch die Sprengwirkung günstig, zumal das entstehende Stickoxydul bei seiner Zersetzung eine bedeutende Wärmemenge ausgiebt (S. 339).

Ammoniumnitrit, NH_4NO_2, ist wegen seines leichten Zerfalls in Wasser und Stickstoff von Interesse (S. 349); für sich ist es nur als eine zerfliessliche und zersetzliche krystallinische Masse bekannt.

Ammoniumsulfat, $(NH_4)_2SO_4$, ist dem Kaliumsulfat isomorph, doch löst es sich in Wasser viel leichter als dieses. Es bildet ähnlich wie das Kaliumsulfat verschiedene Doppelsalze, insbesondere mit den zweiwertigen Sulfaten der Magnesiumreihe und mit den dreiwertigen Sulfaten aus der Familie des Aluminiums. Die Lösung ist etwas stärker hydrolytisch gespalten, als die des Salmiaks. Erhitzt man das feste Salz, so verliert es Ammoniak und geht in das saure Ammoniumsulfat, NH_4HSO_4, über: eine Reaktion, die den normalen Ammoniaksalzen aller mehrbasischen Säuren eigen ist.

Ammoniumphosphate. Von den drei möglichen Ammoniumphosphaten sind nur die beiden ersten bekannt, das Mono- und das Diammoniumphosphat, da das normale so leicht in Ammoniak und Diammoniumphosphat zerfällt, dass es nicht haltbar ist. Die Salze haben keine besondere Bedeutung.

Bekannter ist das Natriumammoniumphosphat, $NaNH_4HPO_4 + 4\,H_2O$, das „Phosphorsalz" oder sal microcosmicum. Es dient zu Lötrohrversuchen, da es beim Erhitzen in Natriummetaphosphat übergeht, an Stelle des letzteren (S. 505). Die Zersetzung erfolgt nach der Gleichung $NaNH_4HPO_4 = NaPO_3 + H_2O + NH_3$. Da diese Zersetzung unter starkem Aufblähen verläuft, ist es zweckmässiger, nicht wie üblich die „Phosphorsalzperle" unmittelbar vor dem Versuch am Platindraht erst herzustellen, sondern unmittelbar Natriummetaphosphat zu verwenden. Der Name sal microcosmicum rührt daher, dass sich die Verbindung beim Eindunsten von (durch Fäulnis zersetztem) menschlichem Harn bildet. Dieser flüssige Auswurf der unbrauchbaren Bestandteile des Organismus wurde von den Alchemisten als ein Extrakt des menschlichen Mikrokosmos angesehen.

Ammoniumkarbonat. Das normale Ammoniumkarbonat ist sehr unbeständig, da es äusserst leicht die allgemeine Zersetzung der Ammoniumsalze mehrbasischer Säuren erleidet. Dagegen ist das saure Salz, NH_4HCO_3, recht beständig und riecht fast gar nicht nach Ammoniak. Es krystallysiert aus Lösungen von Ammoniak aus, die man mit Kohlendioxyd gesättigt hat. Beide Salze verbinden sich miteinander zu einem Doppelsalz, dem sogenannten Ammoniumsesquikarbonat, $(NH_4)_2CO_3 + 2\,NH_4HCO_3$, welches den Hauptbestandteil des käuflichen kohlensauren Ammoniaks ausmacht. Dieses enthält ausserdem gewöhnlich noch Ammoniumcarbamat oder das Ammoniumsalz der Carbaminsäure (S. 403), das aus dem normalen Karbonat durch Wasserverlust entsteht:



$$(NH_4)_2CO_3 = NH_4OCONH_2 + H_2O.$$

Schwefelammonium. Die beiden Verbindungen, welche die Schwefelwasserstoffsäure mit dem Ammonium bilden kann, finden im Laboratorium vielfache Anwendung. Sie werden hergestellt, indem man Schwefelwasserstoffgas durch eine starke Ammoniaklösung leitet. Bei überschüssigem Schwefelwasserstoff entsteht in der Lösung Ammoniumsulfhydrid, NH_4HS; wird ebensoviel Ammoniak weiter zugefügt, als benutzt worden war, so erhält man eine Lösung von Ammoniumsulfid, $(NH_4)_2S$. In der letzteren Lösung ist ebensowenig wie in der der Schwefelalkalien (S. 470) nur diese Verbindung und ihre Ionen enthalten; vielmehr geht in diesem Falle die Hydrolyse noch weiter, da es sich um das Salz aus einer schwachen Base mit einer schwachen Säure handelt. Für solche Reaktionen indessen, bei denen Schwefelion verbraucht wird, ist der thatsächliche Zustand der Lösung von geringerer Bedeutung, da das durch die Reaktion verbrauchte Schwefelion sich in dem Masse von neuem bilden kann, als es aus der Lösung heraustritt.

Die beiden genannten Salze lassen sich im festen Zustande gewinnen, wenn man Schwefelwasserstoff und Ammoniakgas in den erforderlichen Verhältnissen zusammenbringt: $NH_3 + H_2S = NH_4HS$ und $2\,NH_3 + H_2S = (NH_4)_2S$. Man erhält auf solche Weise krystallinische Massen, deren Dampfdichte erweist, dass sie beim Verdampfen wieder in ihre Bestandteile zerfallen. Das Sulfid ist äusserst leicht flüchtig, das Sulfhydrid weniger.

* Über das Gleichgewicht zwischen festem Salz und seinem Dampf sind bei Ammoniumsulfhydrid eingehende Untersuchungen angestellt worden. Nennt man a und b die Konzentrationen des Ammoniaks und des Schwefelwasserstoffs und c die des Ammoniumsulfhydrids im Dampfe (welch letztere zwar sehr klein, aber nicht Null ist), so gilt gemäss der allgemeinen Gleichgewichtsgleichung (S. 334) die Beziehung $ab/c = k$. Die Konzentration c des unzersetzten Ammoniumsulfhydrids ist nur von der Temperatur abhängig, da gemäss dem Daltonschen Gesetz der Dampfdruck eines gegebenen Stoffes derselbe bleibt, ob sich im Gasraume andere Stoffe befinden oder nicht. Daher wird für jede Temperatur auch das Produkt ab konstant sein müssen. Es handelt sich also um ein Gleichgewicht, das dem zwischen einem festen Salze und seiner teilweise in Ionen zerfallenen Lösung (S. 450) ganz ähnlich ist. In der That haben sich auch folgende Eigentümlichkeiten gezeigt:

a) Ist kein Überschuss von einem der Bestandteile im Gasraume zugegen ($a = b$), so stellt sich ein bestimmter Dissociationsdruck ein, der nur von der Temperatur, nicht von dem Mengenverhältnis zwischen festem Stoff und Dampf abhängig ist.

Dies folgt aus der Gleichung, denn wenn $a = b$ ist, so kann der Wert c nur von der Temperatur abhängen, denn dann erhält die Gleichung die Form $a^2 = kc$, und k wie c sind nur von der Temperatur abhängig.

b) In einem Gasraume, welcher bereits Ammoniak oder Schwefelwasserstoff enthält, verdampft weniger von dem festen Stoffe; der Einfluss gleicher Überschüsse der beiden Gase ist gleich. Auch dies entspricht der Formel, denn der Ausdruck ab/c ist symmetrisch in Bezug auf a und b.

* Das Gleichgewicht des Schwefelammoniums würde durch eine Gleichung von der Gestalt $a^2b/c = k$ dargestellt werden müssen, da zwei Mole Ammoniak auf ein Mol Schwefelwasserstoff reagieren. Indessen findet der Zerfall des Schwefelammoniums nicht in solcher Weise statt, dass die beiden gasförmigen Bestandteile entstehen, sondern so, dass festes Ammoniumsulfhydrid neben freiem Ammoniak entsteht. Dadurch werden die Gleichgewichtsbedingungen verwickelter und sollen hier nicht erörtert werden.

Die wässerige Lösung des Schwefelammoniums färbt sich an der Luft schnell gelb, indem der hydrolytisch abgespaltene Schwefelwasserstoff die S. 284 angegebene Oxydation durch den Luftsauerstoff erfährt und

der entstandene Schwefel sich dann im überschüssigen Schwefelammonium zu Polysulfiden löst, die den Alkalipolysulfiden (S. 470) entsprechen. Im festen Zustande hat man ein Tetra- und ein Heptasulfid des Ammoniums, $(NH_4)_2S_4$ und $(NH_4)_2S_7$, hergestellt.

Im Laboratorium dient die Lösung des Schwefelammoniums zur Fällung solcher Metallsulfide, welche durch freie Säuren gelöst werden. Die Theorie dieser Fällungen ist bereits früher (S. 283) dargelegt worden. Kalium- oder Natriumsulfid haben die gleiche Wirkung, doch zieht man Schwefelammonium vor, weil sich ein Überschuss hiervon leichter aus der Lösung entfernen lässt.

Gelbes Schwefelammonium dient zur Lösung solcher Metallsulfide, deren höhere Schwefelverbindungen in Thiosäuren übergehen und dann lösliche Ammoniumverbindungen bilden können. Ein Beispiel bietet das Zinnsulfür. Hierüber wird bei Gelegenheit der betreffenden Metalle näheres mitgeteilt werden.

Ausser zur Gewinnung von Schwefelverbindungen dient Schwefelammonium noch als Reduktionsmittel, namentlich in der organischen Chemie. Die Wirkung beruht auf den entsprechenden Eigenschaften des Schwefelwasserstoffs (S. 284); Schwefelammonium hat den Vorteil, dass man das Reagens in viel konzentrierterer Gestalt anwenden kann, als den wenig löslichen Schwefelwasserstoff. Bei der Reaktion wird der Wasserstoff verbraucht, der Schwefel fällt nieder und Ammoniak wird frei. Man kann dann, wenn die Reduktion noch fortgesetzt werden soll neuen Schwefelwasserstoff einleiten.

Dreiundzwanzigstes Kapitel.

Calcium.

Allgemeines über die Erdalkalimetalle. Von den Alkalimetallen unterscheiden sich die der neuen Gruppe wesentlich durch ihre Fähigkeit, ausschliesslich zweiwertige Ionen zu bilden. Dies ergiebt sich daraus, dass z. B. soviel Calciumion, als sich mit einer gegebenen Menge Chlorion zu verbinden vermag, den Gefrierpunkt der wässerigen Lösung nicht um ebensoviel erniedrigt, wie das Chlorion, sondern nur halb so viel. Es verbindet sich daher ein Normalgewicht Calciumion nicht mit einem, sondern mit zwei Normalgewichten Chlorion, und deshalb muss man es als zweiwertig ansehen.

* Da man die verschiedenen Ionen nicht einzeln handhaben kann, so ist das eben erwähnte Ergebnis auf mittelbarem Wege gewonnen worden. Stellt man sehr verdünnte Lösungen einerseits von Chlorkalium, andererseits von Chlorcalcium her, in denen die Konzentration des Chlorions gleich ist, und bestimmt die Gefrierpunkte, so sind die Ernie-

drigungen nicht gleich, sondern verhalten sich wie 4 : 3. Da beim Chlorkalium den beiden Ionen ein gleicher Anteil an der Erniedrigung zukommt[1]), so ist der Anteil des Chlorions auch in der Chlorcalciumlösung gleich zwei zu setzen, und das Calciumion wirkt nur mit dem Betrage Eins, d. h. halb so stark, wie das Kaliumion. Daraus ergiebt sich der oben gezogene Schluss.

Andere, wenn auch nicht so durchgreifende Unterschiede liegen in den Löslichkeitsverhältnissen der Salze. So sind insbesondere die normalen Karbonate und Phosphate der Erdalkalimetalle in Wasser sehr schwer löslich, wie denn überhaupt nur die Alkalimetalle mit diesen beiden (und einer Reihe ähnlicher) Ionen leichtlösliche Salze bilden. Doch ist eben betont worden, dass in dieser Beziehung Lithium einen Übergang darstellt.

Die Metalle dieser Gruppe sind weniger empfindlich gegen freien Sauerstoff und Sauerstoffverbindungen, als die Alkalimetalle; auch sind sie viel schwerer schmelzbar und verdampfbar, als diese. Auch hier zeigt sich dieselbe Abstufung, dass die Neigung zur Verbindung mit Sauerstoff und zur Ionenbildung am geringsten bei den Elementen mit kleinem Verbindungsgewicht ist und mit steigendem Verbindungsgewicht deutlich zunimmt. Die Hydroxyde der Erdalkalimetalle sind in Wasser wenig löslich, doch sind sie in ihren Lösungen ebenso in Ionen zerfallen, wie die Hydroxyde der Alkalimetalle.

Calcium. Die Calciumverbindungen sind auf der Erdoberfläche ausserordentlich verbreitet und bilden einen ihrer am reichlichsten vorhandenen Bestandteile. Es ist in erster Linie das Karbonat, welches in der Natur vorkommt; ferner fehlt in den Silikaten der Erdrinde das Calcium nur selten. Auch nimmt das Element in verschiedenster Weise an dem Aufbau der Organismen teil.

Metallisches Calcium ist in reinem Zustande verhältnismässig spät hergestellt worden. Davy und Berzelius versuchten am Anfange des neunzehnten Jahrhunderts es aus dem elektrolytisch hergestellten Amalgam durch Abdestillieren des Quecksilbers zu gewinnen, erhielten aber kein hinreichend reines Material, um die Eigenschaften zu ermitteln. Auch die späteren Versuche verschiedener Forscher haben kein reines Metall ergeben, wie aus den widersprechenden Angaben über seine Eigenschaften hervorgeht. Neueste Untersuchungen, bei denen Jodcalcium durch Natrium zersetzt wurde, worauf nach Entfernung des Natriumüberschusses krystallisiertes Calcium zurückblieb, ergeben das Element als ein weisses (nicht wie früher angegeben gelbes) Metall, das sich bei 760° im luftleeren Raume umschmelzen lässt und dann schneidbar, doch weniger weich als Kalium erscheint. Es ist gegen Sauerstoff, Chlor, Brom

[1]) Dies ergiebt sich daraus, dass ein Mol (= 74·6 g) Chlorkalium eine zweimal so grosse Gefrierpunktserniedrigung giebt, als ein Mol eines nichtdissociierten Stoffes.

und Jod bei gewöhnlicher Temperatur unempfindlich und verbindet sich mit ihnen erst beim Erhitzen. An der Luft erhitzt verbrennt es, indem es sich gleichzeitig mit deren Sauerstoff und Stickstoff verbindet. Von Wasser wird es nur langsam angegriffen, schnell von verdünnten Säuren.

Calciumion. Das Calcium bildet nur eine einzige Art Ionen, das zweiwertige Calciumion $Ca^{\cdot\cdot}$. Dessen Bildungswärme aus dem Metall beträgt 458 J. Bei der Berechnung der Bildungswärmen gelöster Calciumsalze mittels dieser Zahl ist zu beachten, dass die Bildungswärmen einwertiger Anionen doppelt in Rechnung zu bringen sind.

Lösungen, welche Calciumion enthalten, haben keine unmittelbar auffallenden Eigenschaften; insbesondere sind sie farblos, soweit nicht andere farbige Stoffe anwesend sind. Da es eine ziemlich grosse Anzahl schwerlöslicher Calciumsalze giebt, so ist eine entsprechende Anzahl von Fällungsmitteln vorhanden, durch die Niederschläge in Lösungen hervorgerufen werden, welche Calciumion enthalten. Für uns kommen zwei besonders in Betracht: das Anion der Kohlensäure CO_3'' und das der Oxalsäure, C_2O_4''. Insbesondere das letztere ist ein spezifisches Reagens auf das Calciumion, denn es bildet mit diesem das sehr schwer lösliche Calciumoxalat, das in Gestalt eines feinen weissen Niederschlages ausfällt, wenn beide Arten Ionen in einer Lösung zusammentreffen.

Zusammengesetzte oder „komplexe" Ionen, in denen Calcium einen Teil bildet, sind nicht bekannt; wo also Calcium in einer wässerigen Lösung vorhanden ist, ist auch Calciumion vorhanden.

Calciumhydroxyd und Calciumoxyd. Als zweiwertiges Ion verbindet sich Calcium mit zwei Verbindungsgewichten Hydroxyl zu Calciumhydroxyd $Ca(OH)_2$. Diese Verbindung, welche im gewöhnlichen Leben den Namen Kalk oder gelöschter Kalk führt, ist ein weisses Pulver, das in Wasser nur sehr wenig löslich ist. In einem Liter Wasser lösen sich rund 2 g Kalk auf. Die Löslichkeit nimmt mit steigender Temperatur ab, so dass ein bei Zimmertemperatur gesättigtes Kalkwasser (wie man die Lösung des Calciumhydroxyds zu nennen pflegt) sich beim Erhitzen zum Sieden deutlich trübt. Dies Verhalten hängt damit zusammen, dass sich das Calciumhydroxyd in Wasser unter Erwärmung auflöst.

Die wässerige Lösung zeigt die Kennzeichen des Hydroxylions in der basischen Reaktion gegen Pflanzenfarben, wie Lackmus u. a. Die Untersuchung der elektrischen Leitfähigkeit ergiebt, dass die elektrolytische Dissociation in der Lösung nahezu vollständig ist; in solchem Sinne ist also der Kalk eine starke Base. Da aber seine geringe Löslichkeit nur eine entsprechend kleine Konzentration von Hydroxylion herzustellen gestattet, so bedient man sich des Kalkwassers in der Medizin wie im Laboratorium, wenn es sich darum handelt, basische Wirkungen von geringem Betrage hervorzubringen.

An der Luft überzieht sich das Kalkwasser mit einer dünnen Rinde, die aus Calciumkarbonat besteht, welches in Wasser sehr schwer löslich

ist. Leitet man ein Gas, welches auch nur geringe Mengen Kohlendioxyd enthält, durch klares Kalkwasser, so trübt sich dieses alsbald von dem sich ausscheidenden Karbonat. Daher wird Kalkwasser viel als Reagens für Kohlendioxyd und Karbonate verwendet.

Man stellt Kalkwasser her, indem man eine beliebige Menge Kalk mit Wasser übergiesst und in einer verschlossenen Flasche stehen lässt, bis sich der Überschuss zu Boden gesetzt hat; die entstandene klare Flüssigkeit wird unmittelbar verwendet. Filtrieren ist eine unnütze Arbeit, da an der Luft alsbald soviel Kohlendioxyd aufgenommen wird, dass sich die Flüssigkeit trübt und eine unkontrollierbare Menge des aufgelösten Kalkes verliert.

Wegen seiner geringen Löslichkeit verwendet man den Kalk häufig in solcher Gestalt, dass man ihn mechanisch in Wasser aufschlämmt oder verteilt. Ist das so entstandene Gemenge noch dünnflüssig, so nennt man es Kalkmilch, im anderen Falle Kalkbrei. Da Kalk von allen starken Basen bei weitem die wohlfeilste ist, wendet man ihn in allen Fällen in der chemischen Technik an, wo eine starke Base erforderlich ist und seine Eigenschaften, bez. die Eigenschaften der entstehenden Verbindungen es nur irgend gestatten.

Das Calciumhydroxyd wird ausschliesslich aus dem Calciumoxyd dargestellt, welches man seinerseits durch Erhitzen von Calciumkarbonat gewinnt. Da nämlich Calciumhydroxyd zwei Verbindungsgewichte Wasserstoff enthält, so giebt es verhältnismässig leicht zur Bildung eines Anhydrids Anlass, ebenso wie viele zweibasische Sauerstoffsäuren leichter ein Anhydrid geben, als einbasische. Durch Wasserverlust entsteht aus dem Calciumhydroxyd in der Glühhitze das Calciummonoxyd oder Calciumoxyd: $Ca(OH)_2 - H_2O = CaO$, und aus letzterem umgekehrt leicht durch Wasseraufnahme Calciumhydroxyd.

Die Gewinnung des Calciumoxyds (gebrannter Kalk oder Ätzkalk) beruht, wie erwähnt, auf dem Zerfall des Calciumkarbonats in der Hitze. Dieses Salz spaltet sich in Calciumoxyd und Kohlendioxyd: $CaCO_3 = CaO + CO_2$. Die sehr interessanten Nebenumstände bei diesem Zerfall werden später erörtert werden.

Der auf solche Weise gewonnene gebrannte Kalk stellt unregelmässige Stücke dar, welche die Form der angewendeten Kalksteine in verkleinertem Massstabe zeigen, und ist gewöhnlich braun oder grau gefärbt. Die Farbe rührt indessen nur von Verunreinigungen her; verwendet man reines Calciumkarbonat, z. B. weissen Marmor, so ist auch der Ätzkalk weiss.

An der Luft zerfällt der Ätzkalk unter Aufnahme von Wasser und von Kohlendioxyd in ein weisses Pulver, das ein Gemenge von Calciumhydroxyd und Calciumkarbonat ist; dabei dehnt sich der Stoff sehr bedeutend aus. Bringt man den gebrannten Kalk in der Kälte mit Wasser zusammen, so erfolgt scheinbar keine Einwirkung; allmählich aber erhitzt sich die Masse, und dann verbinden sich beide Stoffe schnell

unter bedeutender Wärmeentwickelung zu Hydroxyd. Man nennt diesen Vorgang das Löschen des gebrannten Kalks. Hat man die Wassermenge nicht zu gross genommen, so genügt die Erhitzung, um das überschüssige Wasser zu verdampfen, und man erhält unter bedeutendem Aufblähen ein schneeweisses, trockenes Pulver von Calciumhydroxyd. Soll das Produkt aber unmittelbar gebraucht werden, so nimmt man mehr Wasser und gewinnt einen steifen, weissen Brei, welcher den entstandenen Kalk in äusserst feiner Verteilung enthält, die für die weitere Verwendung besonders geeignet ist.

Gegen die Hitze ist der gebrannte Kalk oder Ätzkalk sehr widerstandsfähig, da er erst gegen 3000° schmilzt. Er dient daher zur Herstellung hitzebeständiger Apparate, insbesondere für die Schmelzung des Platins im Knallgasgebläse. Auf etwa 2000° erhitzt, leuchtet der gebrannte Kalk mit sehr starkem, weissem Licht. Dies durch das Knallgasgebläse erzeugte „Kalklicht", das früher sehr wichtig war, hat durch die leichte Herstellung sehr starken elektrischen Lichtes an Bedeutung viel verloren.

Natronkalk ist ein im Laboratorium viel benutztes Material, welches zur Aufnahme von Kohlendioxyd bei Analysen und zu anderen Zwecken benutzt wird. Es ist keine chemische Verbindung, sondern ein mechanisches Gemenge, welches hergestellt wird, indem man gebrannten Kalk mit Natronlösung löscht und den entstandenen Brei zur Trockene bringt. Natronkalk wirkt am besten, wenn er in Gestalt nicht zu feiner Körner angewendet wird; man bekommt ihn in solcher Form im Handel. Bei der Aufnahme des Kohlendioxyds wird Wasser in Freiheit gesetzt. Man bringt den Natronkalk gewöhnlich in U-Röhren, die man am Austrittsende der Gase mit einer kurzen Schicht Chlorcalcium beschickt, um das entweichende Wasser festzuhalten.

Calciumkarbonat. Es ist bereits mitgeteilt worden, dass Calciumkarbonat von allen Salzen dieses Metalls das verbreitetste und daher auch das wichtigste ist. Es bildet in verschiedenen Formen, als Kalkstein, Kreide, Marmor u. s. w. grosse Gebirgsmassen, die sich durch die auf der Erdoberfläche stattfindenden Vorgänge immerfort vermehren.

Das natürlich vorkommende Calciumkarbonat erscheint in zwei verschiedenen krystallinischen Formen, die in reiner Ausbildung als Kalkspat und Aragonit bekannt sind. Kalkspat hat die Dichte 2·71 und krystallisiert im trigonalen System, gewöhnlich in Rhomboëdern; Aragonit hat die Dichte 2·94 und krystallisiert in rhombischen Prismen.

* Als man am Anfange des neunzehnten Jahrhunderts durch die eben erst ausgebildete quantitative Analyse festgestellt hatte, dass diese beiden wohlbekannten Mineralien völlig gleiche Zusammensetzung haben, geriet man in einen Widerspruch mit dem damals angenommenen Satze, dass verschiedene Form und verschiedene chemische Zusammensetzung immer einander entsprechen. Die Entdeckung, dass im Aragonit Strontium vorhanden ist, dessen Karbonat in denselben Formen krystallisiert,

wie der Aragonit, brachte nur vorübergehend eine scheinbare Aufklärung, denn es wurden bald Aragonite gefunden, die keine nachweisbaren Mengen Strontium enthielten. Erst als noch an einer Anzahl anderer Stoffe, vor allem am Schwefel (S. 261), entdeckt wurde, dass sie bei gleicher Zusammensetzung verschiedene Formen haben können, wurde von Mitscherlich der Begriff der Polymorphie (S. 245) aufgestellt und die hier vorhandene Gesetzmässigkeit klargelegt.

Kalkspat und Aragonit stehen im Verhältnis der Monotropie (S. 263), und Kalkspat ist die beständige, Aragonit die unbeständige Form. Dies ergiebt sich daraus, dass Aragonit sich beim Erwärmen auf etwa 300° freiwillig in Kalkspat verwandelt, wobei er sich aufbläht und zu einem sandartigen Pulver zerfällt, das die Dichte des Kalkspats zeigt. Ferner folgt es daraus, dass Aragonit leichter löslich ist, als Kalkspat.

* Die Messung so kleiner Löslichkeiten, wie die der beiden Formen des Calciumkarbonats, geschieht durch die Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit. Die Leitfähigkeit möglichst reinen Wassers vermehrt sich um einen messbaren Betrag, wenn man es mit den betreffenden Stoffen in Berührung bringt, und diese Vermehrung ist beim Aragonit um etwa 15 % grösser, als beim Kalkspat.

Ausser diesen beiden krystallinischen Formen des Calciumkarbonats giebt es noch eine amorphe, die immer zuerst erscheint, wenn man in einer Lösung einen Niederschlag von Calciumkarbonat erzeugt. Diese Form ist die unbeständigste und daher auch die löslichste; sie ist so löslich, dass sie basisch auf Lackmus reagiert. Bei höherer Temperatur geht sie leicht in Aragonit über, der sich nur äusserst langsam in Kalkspat verwandelt; bei niedriger Temperatur verwandelt sie sich unmittelbar in Kalkspat. Man muss daher, wenn man Calciumkarbonat durch Fällung bei einer Analyse oder Darstellung erhalten hat, es einige Zeit, am besten in der Wärme, stehen lassen, damit das amorphe lösliche Salz in das schwerlösliche krystallinische übergeht.

Die reinste natürlich vorkommende Form des Kalkspats, die sich vorwiegend auf Island findet, heisst Doppelspat, da die grossen, völlig durchsichtigen Krystalle dieser Form vermöge der den einachsigen Krystallen eigenen Lichtbrechung die Gegenstände doppelt zeigen. Diese Krystalle werden wegen dieser Eigenschaft viel zu optischen Instrumenten verwendet; insbesondere beruht die Konstruktion von Prismen zur Erzeugung polarisierten Lichtes auf der Verwendung von Doppelspat.

Marmor und Kalkstein sind kleiner krystallisierte und weniger reine Formen des Kalkspats; beide bestehen aus kleinen miteinander verwachsenen Kalkspatkrystallen. Kreide endlich besteht aus kleinen rundlichen Körnern, deren Kalkspatnatur nicht ganz sicher ist.

* Dass der in der Natur vorkommende Aragonit, der zum Teil unzweifelhaft Jahrtausende alt ist, sich noch nicht überall in Kalkspat verwandelt hat, ist auf die überaus grosse Langsamkeit der Umwandlung zurückzuführen. An vielen Stellen, wo beschleunigende Ursachen thätig

gewesen sind, kann man Pseudomorphosen von Kalkspat nach Aragonit, d. h. Gebilde von der äusseren Gestalt des Aragonits, deren Substanz sich in Kalkspat verwandelt hat, auffinden.

Wenn man Calciumkarbonat erhitzt, so zerfällt es in Calciumoxyd und Kohlendioxyd. Dieser chemische Vorgang, das „Kalkbrennen", gehört zu den ältesten chemischen Prozeduren, da der entstehende Kalk als Mörtel seit Jahrtausenden Verwendung gefunden hat. Die Zersetzung erfolgt nach dem Gesetze, dass es für jede Temperatur eine bestimmte Konzentration oder einen bestimmten Druck des Kohlendioxyd giebt, bei welchem Gleichgewicht besteht. Vermehrt man diesen Druck, so wird Kohlendioxyd vom vorhandenen Kalk aufgenommen, vermindert man ihn, so zersetzt sich ein weiterer Anteil des Karbonats, bis sich der Gleichgewichtsdruck wieder hergestellt hat. Eine Reihe solcher zusammengehöriger Drucke und Temperaturen ist in der nachstehenden Tabelle zusammengestellt.

Bei	ist der Druck
547°	2·7 cm Quecksilber
610	4·6
625	5·6
740	25·5
745	28·9
810	67·8
812	75·3
865	133·3

Der Gleichgewichts- oder Dissociationsdruck des Calciumkarbonats folgt demselben Gesetze, wie der Dampfdruck einer flüchtigen Flüssigkeit; insbesondere ist er von dem Verhältnis unabhängig, in welchem die beiden festen Stoffe, Calciumkarbonat und Kalk, anwesend sind; ebenso unabhängig ist er von dem Mengenverhältnisse zwischen den festen Phasen und der gasförmigen.

* Dies ergiebt sich als eine notwendige Folgerung aus dem Phasengesetz. Es liegen zwei Bestandteile, Kalk und Kohlendioxyd, vor, aus denen man alle vorhandenen Phasen zusammensetzen kann. Da drei Phasen anwesend sind, nämlich Kohlendioxyd, Kalk und Calciumkarbonat, so ist noch eine Freiheit vorhanden, d. h. zu jeder beliebig gewählten Temperatur gehört ein ganz bestimmter Druck, und die Mengen der Phasen haben keinen Einfluss.

Wie sich aus der Betrachtung der Tabelle ergiebt, kann man Kalk durch blosses Erhitzen nicht unter 812° brennen, da erst bei dieser Temperatur der Druck des Kohlendioxyds eine Atmosphäre erreicht und das Entweichen des Gases gesichert ist. Da es aber bei diesem Gleichgewicht nicht auf den absoluten Druck, sondern nur auf den Teildruck des Kohlendioxyds ankommt, so kann man die Zersetzung bei viel tieferer

Temperatur durchführen, wenn man den Teildruck des Kohlendioxyds niedrig genug hält. Dies geschieht, wenn man irgend ein anderes Gas, am einfachsten Luft, über das erhitzte Karbonat fortströmen lässt; es entweicht dann in jedem Augenblicke (höchstens) so viel Kohlendioxyd, dass der zur Temperatur gehörige Teildruck hergestellt wird.

Man erkennt leicht die grosse Ähnlichkeit dieser Erscheinung mit der des Siedens und Verdampfens flüchtiger Flüssigkeiten. Bei 812° ist gleichsam der Siedepunkt des Calciumkarbonats.

Die mehrfach erwähnte Verwendung des Kalks als Mörtel beruht umgekehrt auf seinem Übergange in Calciumkarbonat. Mörtel ist ein Gemenge von Kalk, Sand und Wasser; um ihn anzuwenden, benetzt man die zu verbindenden Steine mit Wasser, bringt eine Lage Mörtel zwischen sie und überlässt das Gebilde dem Einflusse der Luft. Durch das darin enthaltene Kohlendioxyd geht das Calciumhydroxyd langsam in Karbonat über, wobei Wasser frei wird: $Ca(OH)_2 + CO_2 = CaCO_3 + H_2O$. Die langsam entstehenden Krystalle des Karbonats verbinden sich miteinander und treten teilweise in die Poren der Steine ein, da infolge der Löslichkeit des Kalks eine gewisse, wenn auch eine kleine Menge desselben dahin gelangt. So entsteht allmählich die bekannte feste Verbindung, die im Laufe der Jahre immer fester wird, da auch in sehr altem Mörtel noch eine gewisse Menge von Hydroxyd vorhanden zu sein pflegt.

Da beim Festwerden des Mörtels durch die Einwirkung des Kohlendioxyds Wasser frei wird, so erklärt sich die bekannte Erscheinung, dass frische Mörtelwände, auch wenn sie trocken erscheinen, beim Bewohnen wieder nass werden: es wird eben mehr Wasser durch die vermehrte Menge des Kohlendioxyds, das aus der Atemluft der Bewohner stammt, ausgeschieden[1]). Das übliche Austrocknen frischer Häuser durch offene Kohlefeuer wirkt daher nicht nur durch die Erwärmung, sondern mindestens ebenso durch das entstehende Kohlendioxyd, und es ist deshalb wichtig, dass man dieses nicht durch starken Luftzug wieder fortschafft, sondern im Gegenteil für eine recht lange Einwirkungszeit durch Beschränkung des Luftwechsels sorgt.

Calciumbikarbonat. Die Löslichkeit des Calciumkarbonats (und zwar in seinen beiden Formen) nimmt bedeutend zu, wenn sich in dem Wasser Kohlendioxyd aufgelöst befindet. Dies beruht auf der Bildung des Calciumbikarbonats, $CaH_2(CO_3)_2$. Das Salz ist für sich nicht im festen Zustande bekannt, doch ist die eben erwähnte Löslichkeitsvermehrung ohne Zweifel auf die Bildung des einwertigen Kohlensäureions HCO_3' zurückzuführen, da jede Löslichkeitsvermehrung eines Salzes auf der Verminderung seiner ursprünglichen Ionen, bez. der Bildung neuer in der Lösung beruht (S. 448).

---

[1]) Ein erwachsener Mensch scheidet täglich rund 1 kg Kohlendioxyd aus.

Auf die Frage, warum das Calciumbikarbonat nicht, wie Kalium- oder Natriumbikarbonat im festen Zustande herstellbar ist, muss die Antwort gegeben werden, dass wahrscheinlich der Dissociationsdruck des Kohlendioxyds aus dem festen Salze bei gewöhnlicher Temperatur schon bedeutende Werte hat. Denn die Bikarbonate der Alkalimetalle wären ebensowenig aus ihren Lösungen herzustellen, wenn man gezwungen wäre, bei 100° zu arbeiten, ohne höheren Druck anzuwenden. Dadurch, dass man den Druck des Kohlendioxyds vermehrt und die Temperatur möglichst niedrig hält, vermehrt man zunächst die in der Lösung entstehende Menge des Bikarbonats, und wenn auf solche Weise die Sättigung erreicht und überschritten ist, muss sich festes Bikarbonat des vorhandenen Metalls ausscheiden.

Die grosse Zersetzlichkeit des Bikarbonats bedingt die Wanderungen des Calciums in der Natur. Wo sich örtlich Kohlendioxyd bildet und vom Wasser aufgenommen wird, kommt es auch alsbald zur Lösung des überall verbreiteten Calciums, und so führt das Quellwasser und in geringerem Grade auch das Flusswasser entsprechende Mengen Calcium im gelösten Zustande mit sich. Dieses wird als normales Karbonat ausgeschieden, wenn durch irgend welche Umstände (Abdunsten an der Luft, Verbrauch durch Organismen) Kohlendioxyd aus dem Wasser entweicht. Bei kohlensäurereichen Wässern, z. B. dem Karlsbader, ist der Vorgang sehr deutlich, indem das unter Überdruck gelöste Kohlendioxyd schnell entweicht, und das Wasser alsbald zum Absetzen grosser Mengen Calciumkarbonat veranlasst (Sprudelstein).

Die dem Weltmeer auf solche Weise zugeführten grossen Calciummengen werden zu einem bedeutenden Teil von den darin lebenden Organismen abgeschieden, die das Calciumkarbonat zum Aufbau ihrer Schalen und Gerüste verwenden. Ein anderer Teil scheidet sich infolge des Verbrauches des Kohlendioxydes durch die Meerespflanzen aus. Alle diese Massen lagern sich im Laufe der Zeit auf dem Meeresboden ab, und haben dort die sehr ausgedehnten, aus Calciumkarbonat bestehenden Schichten gebildet, welche gegenwärtig als Kalkstein einen so beträchtlichen Teil der Erdkruste darstellen. Es ist an früherer Stelle (S. 432) schon dargelegt worden, dass durch diesen Vorgang allmählich den Organismen mehr und mehr Kohlenstoff entzogen wird, da die chemischen Reaktionen, durch welche dem Kalkstein wieder Kohlendioxyd entzogen wird, wenig zahlreich und wenig ausgiebig sind.

* Die lösende Wirkung des kohlensäurehaltigen Wassers bewirkt, dass sich in Sandsteingebirgen so gut wie keine „Versteinerungen", d. h. Überreste vergangener Organismen finden. Denn diese Überreste bestehen grösstenteils aus den aus Calciumkarbonat gebildeten Skeletteilen. In einer Umgebung von Calciumkarbonat ist das zutretende Wasser mit diesem Salze gesättigt und greift daher jene Überreste nicht an. Im Sandstein, der aus Quarz besteht, führt das Wasser aber einen Überschuss von Kohlendioxyd und wirkt daher auflösend auf alles vorhandene

Calciumkarbonat. Wenn die Auflösung erst erfolgt, nachdem sich eine harte Kruste um das Objekt gebildet hat, so wird es zwar aufgelöst: es bleibt aber eine Hohlform nach, die sich später mit anderem Material ausfüllt, und auf solche Weise sind manche Formen erhalten geblieben.

Die im Wasser aufgelösten Salze der Erdalkalimetalle bedingen dessen „Härte", die sich besonders darin ausspricht, dass solches Wasser zum Waschen unbrauchbar ist. Dies beruht darauf, dass die Seife sich mit jenen Salzen zu unlöslichen und für Waschzwecke ungeeigneten Verbindungen umsetzt. Da man durch Kochen des Wassers das darin enthaltene Kohlendioxyd entfernen und die entsprechende Menge Calciumkarbonat ausfällen kann, so wird hierdurch die Härte eines bikarbonathaltigen Wassers vermindert. Man unterscheidet daher die zeitliche Härte von der dauernden; die erste ist durch die als Bikarbonat gelösten Mengen Calcium bedingt und verschwindet durch Kochen, die andere rührt von anderen Calcium- (und Magnesium-)salzen her und bleibt bestehen.

Aus Calciumkarbonat, das auf solche Weise gefällt ist, besteht auch der „Kesselstein", d. h. der Niederschlag, der sich in Gefässen bildet, in denen Wasser zum Sieden erhitzt wird. Wird das Wasser nicht nur zum Sieden erhitzt, sondern vollständig verdampft, wie in Dampfkesseln, so besteht der Kesselstein natürlich aus allen festen Stoffen, die im Wasser gelöst waren und sich bei seiner Entfernung ausscheiden. Solcher Kesselstein enthält gewöhnlich vorherrschend Calciumsulfat.

Calciumchlorid. Calciumchlorid oder Chlorcalcium ist ein farbloses, in Wasser sehr leicht lösliches Salz, das wasserfrei und mit 1 bis $6 H_2O$ Krystallwasser bekannt ist. Es giebt mindestens fünf verschiedene Hydrate dieses Salzes, deren Beständigkeitsgebiete zum Teil mit aufsteigenden Temperaturen aufeinander folgen, während andere Hydrate nur unbeständige Gebiete besitzen, ähnlich dem Natriumsulfat mit $7 H_2O$ (S. 495). Am bekanntesten ist das Hexahydrat, $CaCl_2 + 6 H_2O$, welches aus den konzentrierten Lösungen bei niedriger Temperatur auskrystallisiert und grosse, durchsichtige, zerfliessliche Krystalle bildet. Erwärmt man das Salz, so schmilzt es vollständig in seinem Krystallwasser, und bei fortgesetztem Erhitzen bleibt, je nach der angewendeten Temperatur, eine schwammige Masse von Monohydrat oder wasserfreiem Salz zurück, die bei heller Rotglut schmilzt. Beim Schmelzen verliert das glühende Salz leicht Chlorwasserstoff, wenn Wasserdampf Gelegenheit findet, darauf einzuwirken: $CaCl_2 + H_2O = CaO + 2 HCl$, und das geschmolzen gewesene Salz reagiert dann basisch. Man kann dies einigermassen vermeiden, wenn man die Schmelzung in einer Umgebung von Chlorwasserstoff vornimmt; man erzeugt eine solche am einfachsten, wenn man dem Salze beim Abdampfen Chlorammonium zusetzt, das sich in der Glühhitze verflüchtigt und dabei in Ammoniak und Chlorwasserstoff zerfällt (S. 513).

Chlorcalcium fällt als Nebenprodukt bei vielen chemischen Operationen ab (vgl. S. 503) und hat in der Industrie kaum eine Anwendung. Im Laboratorium dient es als bequemes Trockenmittel für feuchte Gase; hierfür verwendet man besser nicht das geschmolzene Salz, sondern das schwammförmig eingetrocknete, welches viel schneller wirkt. Wie alle Trockenmittel entfernt auch Chlorcalcium den Wasserdampf nicht vollständig, sondern nur bis zu dem Druck, den der Wasserdampf aus den vorhandenen Hydraten hat (S. 496). Dieser ist für die meisten Zwecke allerdings gering genug, doch ist z. B. der Wasserdampfdruck aus konzentrierter Schwefelsäure sehr viel kleiner, und diese ist daher ein viel vollkommeneres Trockenmittel.

*Ammoniak darf man mit Chlorcalcium nicht trocknen wollen, da es sich mit diesem zu einer weissen Masse verbindet, welche die Zusammensetzung $CaCl_2 + 4NH_3$ hat. Dieser Stoff giebt schon bei gewöhnlicher Temperatur Ammoniak mit einem geringen Drucke aus, und jeder Temperatur entspricht ein bestimmter Druck des Ammoniaks. Es handelt sich um ein chemisches Gleichgewicht von ganz demselben Charakter, wie das zwischen Calciumkarbonat, Kalk und Kohlendioxyd; hier sind die beiden festen Phasen Chlorcalcium und seine Ammoniakverbindung, und die gasförmige ist Ammoniak.

Eine andere Anwendung des Chlorcalciums, die gleichfalls auf seiner grossen Löslichkeit beruht, ist die zu wirksamen Kältemischungen. Eine gesättigte Lösung von Chlorcalcium gefriert erst bei — 37 °, und deshalb kühlt sich ein Gemenge von krystallisiertem Chlorcalcium und Eis bis zu dieser Temperatur ab. Man muss krystallisiertes Salz und nicht etwa geschmolzenes nehmen; letzteres ist viel weniger wirksam, da es sich in Wasser unter erheblicher Erwärmung auflöst, während das krystallisierte mit $6H_2O$ beim Auflösen sich bedeutend abkühlt.

Calciumhypochlorit und Chlorkalk. Um das Chlor zu Bleichzwecken transportfähig zu machen, lässt man es von Kalk aufnehmen. Man erhält dadurch ein weisses, nach Chlor riechendes Pulver, welches rund 30 % Chlor enthält und dieses wesentlich unvermindert ausgiebt, wenn man den Kalk durch irgend eine Säure in das entspechende Salz überführt. Man nennt dies Produkt Chlorkalk. Es wird in sehr bedeutenden Mengen hergestellt und verbraucht. Und zwar dient es nicht nur zum Bleichen, sondern auch zum Desinfizieren, zum Oxydieren und zu mancherlei anderen Zwecken der präparativen Chemie. Wir haben es an früherer Stelle (S. 173) als ein bequemes Hilfsmittel der Chlordarstellung kennen gelernt.

Der Chlorkalk kann als ein Gemenge oder eine Verbindung von Calciumhypochlorit und Calciumchlorid aufgefasst werden, das nach der Formel $2CaO + 2Cl_2 = CaCl_2 + Ca(OCl)_2$ oder nach $CaO + Cl_2 = Ca\genfrac{}{}{0pt}{}{Cl}{OCl}$ entsteht und zusammengesetzt ist. Es haben mannigfaltige Diskussionen darüber stattgefunden, welcher von beiden Formeln der Vorzug

zu geben sei, doch ist eine Entscheidung nicht erfolgt. Dies hängt damit zusammen, dass man in Verlegenheit wäre, anzugeben, in welchem wesentlichen Punkte sich zwei Verbindungen, die nach den beiden Formeln zusammengesetzt wären, unterscheiden würden [1]). In wässeriger Lösung besteht jedenfalls gar kein Unterschied zwischen beiden Formeln, da dort wesentlich die Ionen $Ca^{\cdot\cdot}$, Cl' und OCl' einzeln vorhanden sind.

Durch Säuren aller Art, selbst durch die schwache Kohlensäure, wird aus dem Chlorkalk wieder ebensoviel Chlor frei gemacht, wie zu seiner Herstellung aufgewendet worden war. Dies wird am einfachsten ersichtlich, wenn man die Ionenformeln schreibt. Durch Zufuhr von zwei Verbindungsgewichten Wasserstoffion zu den eben angegebenen Anionen des Chlorkalks erfolgt nämlich die Reaktion $Cl' + OCl' + 2H^{\cdot} = Cl_2 + H_2O$. Da hierbei Wasserstoffion verbraucht wird, so sind für den Vorgang nicht aktuelle Ionen erforderlich, sondern es genügen potentielle (S. 252).

Die oxydierenden Wirkungen des Chlorkalks beruhen auf der Anwesenheit des Hypochloritions OCl', welches unter Sauerstoffverlust in Chlorion übergehen kann: $OCl' = Cl' + O$.

* Der technisch dargestellte Chlorkalk ist keine reine Verbindung und es ist deshalb nötig, seinen Gehalt an wirksamem Chlor zu bestimmen. Der Gehalt ändert sich ausserdem mit der Zeit. Dies beruht einerseits darauf, dass der Chlorkalk Sauerstoff verliert, indem das Hypochlorit in Chlorid übergeht: $Ca(OCl)_2 = CaCl_2 + O_2$, teilweise auf einer Umlagerung des Hypochlorits in Chlorat, entsprechend der S. 218 dargelegten Reaktion. Wiewohl auch die Chlorate neben Chloriden durch die Einwirkung von Säuren Chlor entwickeln, so ist doch diese Reaktion viel langsamer und erfordert viel konzentriertere Lösungen als beim Hypochlorit, so dass sie unter den Umständen, unter denen Chlorkalk angewendet zu werden pflegt, nicht messbar stattfindet. Endlich wird bei schlecht aufbewahrtem Chlorkalk ein Teil des Chlors durch die Kohlensäure der Luft ausgetrieben.

* Die Messung des wirksamen Chlors im Chlorkalk wird vorgenommen, indem man eine gewogene Menge davon zu einem Liter mit Wasser auffüllt, die Lösung klar absitzen lässt und sie aus einer Bürette in eine gemessene Lösung von Natriumarsenit fliessen lässt, die man durch Auflösen von Arsentrioxyd in Natriumbikarbonat erhält. Das Ion der arsenigen Säure, AsO_3''', geht durch den Sauerstoff des Hypochlorits in das der Arsensäure über: $AsO_3''' + ClO' = AsO_4''' + Cl'$, es entspricht also ein Mol arseniger Säure einem Verbindungsgewicht Sauerstoff oder zwei Verbindungsgewichten Chlor, die zur Bildung von einem Hypochlorition

[1]) Ein Unterschied würde nachzuweisen sein, wenn man zeigen könnte, dass zwischen dem Chlorkalk und einem Gemenge aus beiden Salzen Unterschiede irgend welcher Art, z. B. der Lösungswärme, beständen. Indessen ist das Calciumhypochlorit in reinem Zustande kaum bekannt.

erforderlich sind. Das Ende der Reaktion erkennt man, indem man eine Spur der Flüssigkeit auf ein Papier bringt, das Jodkalium und Stärke enthält[1]; sowie die arsenige Säure oxydiert und die kleinste Spur Hypochlorit im Überschuss vorhanden ist, entsteht durch das Freiwerden von Jod aus dem Jodkalium ein blauer Fleck. Man kommt am schnellsten mit einer solchen „Tüpfelprobe" zum Ziel, wenn man erst einen schnellen, annähernden Versuch macht und dann die Analyse wiederholt, indem man die Hauptmenge der Flüssigkeit auf einmal hinzusetzt, so dass man nur den letzten Rest tropfenweise unter Anstellung der Probe zuzufügen hat.

Chlorkalk ist wie alle Hypochlorite eine unbeständige Verbindung (S. 218), die sich freiwillig in die beständigere, Chlorcalcium und Sauerstoff, umsetzt und daher nur eine zeitlich begrenzte Existenz hat. Reiner trockener Chlorkalk ist beständig genug für seine technische Verwendung; doch giebt es Katalysatoren, welche die Zersetzung sehr beschleunigen. Solche sind namentlich die höheren Oxyde der Schwermetalle Kobalt und Nickel; setzt man zu einer konzentrierten Lösung von Chlorkalk etwas von einem Kobaltsalz, wodurch dieses alsbald in das fragliche Oxyd übergeführt wird, so beginnt eine Sauerstoffentwickelung, die durch gelindes Erwärmen sehr lebhaft wird. Es wird also die für sich sehr langsam erfolgende Reaktion $2\,ClO' = 2\,Cl' + O_2$ in eine schnelle verwandelt.

Calciumbromid und **-jodid** sind sehr leicht lösliche Salze, die noch zerfliesslicher sind, als das Chlorid, und die keine besondere Anwendung haben. Das Jodid ist dadurch gekennzeichnet, dass es sehr schnell an der Luft von freiem Jod braun wird. Dies beruht auf der Zersetzung durch die Kohlensäure der Luft, durch welche eine Spur Jodwasserstoff entsteht, der alsbald durch den Luftsauerstoff in Jod und Wasser übergeführt wird. Der Grund, dass dieser Vorgang beim Calciumjodid so viel leichter erfolgt, als z. B. beim Kaliumjodid, liegt darin, dass das entstehende Calciumkarbonat wegen seiner Schwerlöslichkeit keine Einwirkung auf freies Jod hat, während Kaliumkarbonat freies Jod zum Teil in Jodid und Jodat überführen würde, d. h. die Entstehung von freiem Jod bis zu einem gewissen Grade verhindert.

Calciumfluorid. Im Gegensatze zu den anderen Halogenverbindungen des Calciums ist Fluorcalcium, CaF_2, in Wasser sehr schwer löslich. Das Salz ist unter dem Namen Flussspat oder Fluorit als ein verbreitetes Mineral bekannt; es krystallisiert in Würfeln und anderen Formen des regulären Systems, ist im reinen Zustande farblos und durchsichtig, erscheint aber meist durch Verunreinigungen in verschiedenen lebhaften Tönen gefärbt.

Der Name Flussspat rührt von seiner Anwendung zum Leichtflüssigmachen der bei metallurgischen Arbeiten auftretenden Schlacken her. Diese

[1]) Fast alles Schreibpapier enthält bereits Stärke.

Wirkung beruht auf der allgemeinen Thatsache, dass durch die Auflösung fremder Stoffe der Erstarrungspunkt einer Flüssigkeit herabgesetzt wird; es ist hierbei natürlich nicht von Belang, ob dieser Erstarrungspunkt bei 0° oder bei 1000° liegt. Von seiner Herstellung aus dem Flussspat hat auch das Element Fluor (S. 246) seinen Namen erhalten.

*Ein anderer Name, der hiermit zusammenhängt, ist die Bezeichnung Fluorescenz für die Fähigkeit gewisser Stoffe, das auf sie fallende Licht in solches von (meist) grösserer Wellenlänge zu verändern. Diese Eigenschaft ist an gewissen Arten Flussspat zuerst genauer untersucht worden, ist aber sehr verbreitet und an vielen anderen Stoffen stärker entwickelt, als am Flussspat.

Flussspat ist das wichtigste Ausgangsmaterial für die Gewinnung der Flusssäure und der anderen Fluorverbindungen. Für die Zwecke des Glasätzens wird er noch gegenwärtig unmittelbar in grossen Mengen verwendet, indem man ihn mit konzentrierter Schwefelsäure vermischt und die zu ätzenden Sachen den entstehenden Dämpfen der Fluorwasserstoffsäure aussetzt.

Calciumnitrat, $Ca(NO_3)_2$, entsteht durch die Thätigkeit der Salpeterbakterien (S. 471) unaufhörlich im Boden, da von den in Betracht kommenden salzbildenden Elementen Calcium das verbreitetste ist. An Stellen, wo die Nitratbildung reichlich ist, etwa bei Viehställen, krystallisiert das krystallwasserhaltige Salz zuweilen bei trockener Witterung an den Mauerwänden in dünnen Nadeln aus, die fast wie ein Überzug von Schimmelpilzen aussehen. Zu einer grösseren Anhäufung des Salzes im Boden pflegt es nicht zu kommen, da die entstandenen Nitrate alsbald von den Pflanzen aufgenommen werden.

Das reine Salz ist in Wasser sehr leicht löslich und krystallisiert mit $4 H_2O$ bei mittleren Temperaturen. Es ist gleichfalls fähig, eine grössere Anzahl verschiedener Hydrate zu bilden.

Calciumsulfat, $CaSO_4$, ist ein in Wasser schwerlösliches Salz, das in der Natur sehr verbreitet ist und nächst dem Calciumkarbonat das häufigste Calciumsalz darstellt. Es kommt in zwei Formen vor: häufiger als Gips mit $2 H_2O$ in monoklinen, zuweilen sehr grossen und durchsichtigen Krystallen, und seltener als Anhydrit wasserfrei in rhombischen Krystallen. Die Löslichkeit dieser beiden Formen ist verschieden, und zwar ist Gips schwerer löslich als Anhydrit. Letzterer ist somit bei Gegenwart von Wasser die unbeständigere Form und wandelt sich in Gips um; doch wird auch hier der Vorgang wesentlich dadurch beeinflusst, dass ein „Keim" der beständigeren Form anwesend ist.

Die Löslichkeit des Gipses beträgt ungefähr 2 g im Liter; sie nimmt mit steigender Temperatur erst zu, erreicht bei 40° ein Maximum und nimmt von da wieder ab. Beim Erhitzen verliert der Gips sein Krystallwasser ziemlich leicht und die durchsichtigen Krystalle gehen dabei in ein kreideweisses Pulver über, das unter dem Namen gebrannter Gips vielfältige Anwendung findet. Diese beruht darauf, dass das

Pulver nach dem Anrühren mit Wasser sein Krystallwasser wieder aufnimmt; dabei bilden sich die langen Nadeln der Gipskrystalle von neuem, die sich durcheinander filzen und eine zusammenhängende Masse geben. Man bedient sich dieser Erscheinung zum Abformen von Gegenständen und Kunstwerken, zur Herstellung von Wandbelägen, in der Chirurgie zu Verbandzwecken u. s. w. Die Erstarrung des mit Wasser angemachten gebrannten Gipses erfolgt etwa in einer Viertelstunde und ist mit einer zwar schwachen, aber doch merklichen Wärmeentwickelung verbunden.

* Hat man den Gips bei seiner Entwässerung zu stark erhitzt, so erstarrt er später nicht oder doch langsam, so dass er nicht mehr brauchbar ist. Man nennt solchen Gips totgebrannt. Worauf die Erscheinung beruht, ist noch nicht eingehend untersucht worden. Doch lässt der Umstand, dass der gebrannte Gips, wenn er sich im brauchbaren Zustande befindet, noch etwa ein Viertel seines Krystallwassers enthält, vermuten, dass der totgebrannte Gips nur deshalb nicht erstarrt, weil die „Keime" für die Bildung der neuen Gipskrystalle, nämlich unzersetzte Reste von Gips, nicht mehr vorhanden sind. Folgender Versuch erläutert diese Auffassung. Vermischt man verwittertes Glaubersalz, in welchem sich noch (S. 496) Keime befinden, mit wenig Wasser, so erstarrt das Gemenge sofort zu einem festen Kuchen von Glaubersalz, erhitzt man aber das Pulver vorher, wodurch die Keime zerstört werden, und mischt das Wasser unter Vermeidung des Zutritts äusserer Keime dazu, so erfolgt keine Erstarrung, sondern es bildet sich ein Brei aus gesättigter Lösung des wasserfreien Salzes neben ungelöster Substanz.

Der natürlich vorkommende Anhydrit findet sich meist in Gesellschaft mit Kochsalz als Verdunstungsrückstand früherer Gewässer. Man findet auch durch den Versuch, dass bei Gegenwart gesättigter Kochsalzlösung bei 125° Gips in Anhydrit übergeht. Dies rührt daher, dass der Dampfdruck des Wassers aus Gips plus Anhydrit grösser ist, als der aus gesättigter Kochsalzlösung. Stellt man also in einem abgeschlossenen Raum ein Gemenge von Gips mit etwas Anhydrit neben gesättigte Kochsalzlösung, so muss Wasser aus dem Gips verdampfen und von der Kochsalzlösung aufgenommen werden. Wenn also die beiden Stoffe auf solche Weise nicht im Gleichgewicht sind, können sie auch bei unmittelbarer Berührung nicht im Gleichgewicht sein, d. h. es kann sich Calciumsulfat neben gesättigter Kochsalzlösung nicht als Gips ausscheiden und halten, sondern muss als Anhydrit auftreten oder in solchen übergehen.

* Bei gewöhnlicher Temperatur nimmt entwässerter Gips umgekehrt Wasser aus Kochsalzlösung auf; die beiden Dampfdrucklinien müssen sich also inzwischen kreuzen. Bei den natürlichen Verdunstungsrückständen enthalten die Mutterlaugen indessen stets grosse Mengen von Chlormagnesium und haben dadurch einen viel kleineren Dampfdruck als reine Kochsalzlösung, so dass für diese Mutterlaugen die eben gegebenen Erörterungen auch bei niedrigerer Temperatur Anwendung finden.

Zwischen Gips und Anhydrit besteht noch ein Hydrat $CaSO_4 . \frac{1}{2} H_2O$, welches sich bildet, wenn die Entwässerung weniger energisch erfolgt.

Calciumsulfid. Einfach Schwefelcalcium, CaS, ist uns als Nebenprodukt der Sodafabrikation nach Le Blanc (S. 501) entgegengetreten. In reinem Zustande kann man es durch Reduktion von Calciumsulfat mit Kohle oder Wasserstoff, ferner durch Glühen von Kalk in Schwefelwasserstoff oder Schwefelkohlenstoffdampf erhalten.

Das Salz ist eine weissgelbliche, kaum schmelzbare Masse, die in Wasser nur sehr wenig löslich ist, sich aber bei längerem Erwärmen mit Wasser zersetzt, indem Calciumsulfhydrid sich auflöst und Calciumhydroxyd zurückbleibt: $2 CaS + 2 H_2O = Ca(HS)_2 + Ca(OH)_2$. Dieser Vorgang entspricht ganz dem Zerfall, welchen die löslichen Sulfide der Alkalimetalle in Wasser erfahren (S. 470), nur dass das entstehende Hydroxyd hier wegen seiner Schwerlöslichkeit ausgeschieden wird.

Das eben erwähnte Calciumsulfhydrid, $Ca(HS)_2$, oder das saure Calciumsalz der Schwefelwasserstoffsäure ist nur in Lösung bekannt: durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in Wasser, in welchem Schwefelcalcium aufgeschlämmt ist, kann man ziemlich reiche Lösungen enthalten. Beim Konzentrieren entweicht neben dem Wasserdampf Schwefelwasserstoff und man erhält nur Calciumsulfid oder seine Zersetzungsprodukte.

Kocht man Schwefelcalcium mit Schwefel und Wasser, so bilden sich die Verbindungen CaS_4 und CaS_5, die sich mit orangeroter Farbe im Wasser auflösen; Verbindungen mit 2 oder 3 Schwefel sind nicht bekannt. Durch Zersetzung dieser Calciumpolysulfide mit Säuren stellt man die Schwefelmilch dar (S. 263).

Das feuchte Schwefelcalcium, wie es nach dem älteren Sodaverfahren als Rückstand erhalten wird, oxydiert sich leicht an der Luft, wobei sich Polysulfide des Calciums und später Calciumthiosulfat bildet. Durch Umsetzung mit Natriumkarbonat oder Natriumsulfat kann man in diesem Stadium Natriumthiosulfat gewinnen. Hierzu dienen gleichfalls die Schwefelcalcium enthaltenden Reinigungsmassen in den Gasfabriken. Durch Kohlendioxyd kann man frische feuchte Sodarückstände in Calciumkarbonat und Schwefelwasserstoff verwandeln; der letztere giebt beim Verbrennen wieder Schwefel, bez. Schwefeldioxyd. Hierauf beruht ein Verfahren der „Schwefelregeneration" (S. 502).

Manche Proben von Schwefelcalcium haben die Eigenschaft, nach stattgehabter Belichtung mit eigenem Licht zu leuchten oder zu phosphoreszieren. Es hat sich indessen herausgestellt, dass diese Eigenschaft nicht dem Schwefelcalcium als solchem zukommt, sondern durch die Anwesenheit ganz geringer Mengen von Sulfiden einiger Schwermetalle (Wismut, Mangan) hervorgerufen wird. Derartige Massen haben als „Leuchtfarben" eine gewisse technische Bedeutung für die Ausstattung solcher Gebrauchsgegenstände, die man im Dunklen sichtbar machen will.

Calciumphosphat. Die Salze, welche die Phosphorsäure mit Calcium bildet, haben eine grosse Bedeutung für das organische Leben.

Einerseits bestehen die Knochen der Wirbeltiere hauptsächlich aus Calciumphosphat; andererseits sind die natürlich vorkommenden Calciumphosphate die wichtigsten Quellen der für die intensive Landwirtschaft unentbehrlichen Phosphorsäure zu Düngezwecken.

Das normale oder gesättigte phosphorsaure Calcium, $Ca_3P_2O_8$, kommt in der Natur in Massen organischen Ursprunges als Phosphorit vor. Durch Fällen eines Calciumsalzes mit einer basisch gemachten Lösung von Natriumphosphat erhält man das Salz als einen weissen, amorphen Niederschlag, der keine Neigung zeigt, krystallinisch zu werden. Trocken ist es ein weisses, sehr schwer schmelzbares Pulver. Der Rückstand, welcher bei der Zerstörung der organischen Substanz der Knochen durch Verbrennen an der Luft bleibt, die Knochenasche, besteht wesentlich aus unreinem Tricalciumphosphat.

Tricalciumphosphat ist in Wasser praktisch unlöslich, löst sich aber leicht in verdünnten und schwachen Säuren, z. B. Essigsäure auf. Diese leichte Löslichkeit in Säuren beruht auf der Neigung des dreiwertigen Ions PO_4''', unter Aufnahme von Wasserstoffion in das zweiwertige HPO_4'' überzugehen (S. 372). Auch im Ackerboden, wo dieses Salz entweder vorhanden ist, oder bei Düngung mit löslichen Phosphaten alsbald entsteht, wird es durch die Kohlensäure allmählich angegriffen und den Pflanzen zugänglich gemacht. Dies geht daraus hervor, dass sich das Tricalciumphosphat viel reichlicher in kohlensäurehaltigem Wasser löst als in reinem.

Aus Gemengen eines neutralen Calciumsalzes mit einer Lösung des gewöhnlichen Binatriumphosphats setzt sich anfangs ein amorpher Niederschlag ab, dessen Zusammensetzung sich der des neutralen Salzes nähert. Beim Stehen, schneller, wenn man ein wenig ansäuert, verwandelt sich der Niederschlag in kleine, glänzende Krystalle von Dicalciumphosphat, $Ca_2H_2P_2O_8 = 2\,CaHPO_4$, die wasserfrei sind, wenn sie bei höherer Temperatur entstanden sind; die in der Kälte entstandenen Krystalle enthalten $2\,H_2O$.

Dieses Salz löst sich in Wasser nicht unverändert, denn es wird in Berührung mit viel Wasser trübe und liefert eine sauer reagierende Flüssigkeit neben einem amorphen Rückstande, dessen Zusammensetzung sich der des neutralen Salzes nähert. Diese Reaktion scheint auf der sehr geringen Löslichkeit des normalen Salzes zu beruhen, der zufolge die vorhandenen Ionen zu diesem Salze zusammentreten, während ein entsprechender Überschuss von Wasserstoffion in der wässerigen Lösung entsteht, welcher die saure Reaktion bedingt. Man kann die stattfindenden Vorgänge durch die Formel $3\,Ca^{\cdot\cdot} + 2\,HPO_4'' = Ca_3P_2O_8 + 2\,H^{\cdot}$ darstellen, muss aber im Auge behalten, dass diese Umwandlung nur einen Teil der vorhandenen Substanz ergreift, und dass es sich um ein mit der Temperatur und Konzentration verschiebbares chemisches Gleichgewicht handelt.

Aus stärker sauren Lösungen krystallisiert endlich das Monocalciumphosphat, $CaH_4P_2O_8$, in glänzenden Krystallen, die sich in viel Wasser

scheinbar unzersetzt lösen, mit weniger Wasser übergossen aber gleichfalls amorphes, calciumreicheres Salz unter Bildung einer stark sauer reagierenden Lösung ausscheiden. Dies Salz ist der Hauptbestandteil des unter dem Namen Superphosphat bekannten künstlichen Phosphorsäuredüngers. Man stellt dieses her, indem man normales Calciumphosphat mit Schwefelsäure gemäss der Formel $Ca_3P_2O_8 + 2\,H_2SO_4 = CaH_4P_2O_8 + 2\,CaSO_4$ zersetzt.

Wesentlich aus normalem Calciumphosphat besteht die Thomasschlacke, ein Nebenprodukt der Eisengewinnung, welches sich bei der Entfernung des im Roheisen vorhandenen Phosphors durch oxydierendes Schmelzen in Gegenwart von Kalk bildet. Die Thomasschlacke enthält einen Überschuss von Kalk und zerfällt deshalb an der feuchten Luft schnell zu einem sehr feinen Pulver, das der Zersetzung durch Wasser und Kohlensäure genügend zugänglich ist. Man verwendet sie daher als Düngemittel ohne vorgängige Behandlung mit Säure.

Apatit ist ein in hexagonalen Säulen krystallisierendes **Mineral**, das ein Doppelsalz von Calciumphosphat und Calciumfluorid, bez. -chlorid von der Formel $Ca_5(PO_4)_3Cl$, bez. $Ca_5(PO_4)_3Fl$ darstellt. Man kann sich seine Zusammensetzung so vorstellen, dass der Wasserstoff von drei Verbindungsgewichten Phosphorsäure und einem Halogenwasserstoff durch Calcium ersetzt ist. Da ein Verbindungsgewicht Calcium zwei Verbindungsgewichte Wasserstoff ersetzt, so können die vorhandenen neun Verbindungsgewichte Wasserstoff der Phosphorsäure nicht ohne Rest durch das zweiwertige Calcium vertreten werden. Es treten fünf Calcium ein, und die zehnte Einheit wird durch ein einwertiges Halogen, Fluor oder Chlor gebunden.

Wird saures Calciumphosphat erhitzt, so verliert es Wasser und geht in **Calciummetaphosphat**, $Ca(PO_3)_2$, über. Dies Salz hat eine Bedeutung als Ausgangspunkt für die Darstellung des Phosphors, den man gewinnt, indem man es mit Kohle stark erhitzt. Dann erfolgt die Reaktion $3\,Ca(PO_3)_2 + 10\,C = 4\,P + Ca_3(PO_4)_2 + 10\,CO$ und der entstehende Phosphordampf verwandelt sich beim Abkühlen in weissen Phosphor. Gegenwärtig wird indessen der Phosphor nicht mehr auf solche Weise gewonnen, sondern im elektrischen Ofen, wobei man wahrscheinlich ein Gemenge von Calciumorthophosphat, Quarzsand und Kohle benutzt. Doch ist genaueres über diese Herstellungsweise noch nicht bekannt.

Calciumacetat. Das Calciumsalz der Essigsäure (S. 407) hat ein gewisses Interesse dadurch, dass es ein Durchgangspunkt bei der Darstellung der reinen Essigsäure aus dem Rohprodukt ist, welches als Holzessig bei der trockenen Destillation des Holzes entsteht. Um die Essigsäure von den anderen vorhandenen flüchtigen, aber nicht sauren Stoffen zu trennen, führt man sie in ein Salz über und benutzt dazu als billigste Base den Kalk. Die Lösung des rohen Salzes wird zur Trockne gebracht und zur Zerstörung eines grossen Teils der vorhandenen Verunreinigungen ziemlich stark erhitzt. In dieser Gestalt wird das Salz in

den Handel gebracht und in besonderen Fabriken auf Essigsäure und andere Stoffe verarbeitet.

Calciumacetat hat die Zusammensetzung $Ca(C_2O_2H_3)_2$ und ist ein in Wasser sehr leicht lösliches Salz, das mit $1 H_2O$ krystallisiert. Durch Schwefelsäure wird daraus Essigsäure frei gemacht.

Erhitzt man Calciumacetat mit überschüssigem Kalk, so entsteht Methan: $Ca(C_2H_3O_2)_2 + Ca(OH)_2 = 2 CH_4 + 2 CaCO_3$ (S. 407). Ohne Kalkzusatz erhitzt giebt es ein anderes Produkt nach der Gleichung $Ca(C_2O_2H_3)_2 = CaCO_3 + C_3H_6O$, welches Aceton heisst, eine farblose, flüchtige Flüssigkeit ist und in der chemischen Industrie mannigfaltige Verwendung findet.

Calciumoxalat. Es ist schon erwähnt worden, dass das Calciumsalz der Oxalsäure, CaC_2O_4, zur Erkennung und Abscheidung von Calciumion dient. Calciumoxalat ist ein in Wasser äusserst wenig lösliches Salz, das sich alsbald bildet, wenn Oxalsäureion mit Calciumion in einer Lösung zusammentrifft. Der Niederschlag ist in Essigsäure praktisch unlöslich, dagegen löslich in verdünnter Salz- und Salpetersäure, überhaupt in allen starken Säuren, die lösliche Calciumsalze bilden.

Die Ursache davon ist, dass Oxalsäure eine Säure ist, deren Stärke oder elektrolytische Dissociation zwischen der der Salzsäure und der der Essigsäure steht. Übergiesst man Calciumoxalat mit Wasser, so löst sich eine sehr geringe Menge des Niederschlages auf. Setzt man zu der Flüssigkeit Essigsäure, so enthält diese so kleine Mengen von freiem Wasserstoffion, dass nur eine äusserst geringe Änderung des chemischen Gleichgewichts in solchem Sinne eintritt, dass ganz wenig von dem Oxalation mit Wasserstoffion zu nichtdissociierter Oxalsäure, bez. dem einwertigen Ion C_2O_4H', zusammentritt und eine entsprechende ganz geringe Vermehrung des in Lösung gehenden Salzes die Folge ist. Da die Löslichkeit des Calciumoxalats ohnehin sehr gering ist, so kommt diese Vermehrung analytisch nicht in Betracht.

Anders ist es, wenn man eine stark dissociierte Säure, wie Salzsäure zusetzt. Dann wird eine grosse Menge Wasserstoffion in die Lösung gebracht, und es verschwindet demgemäss verhältnismässig viel Oxalation C_2O_4'' durch Entstehung von HC_2O_4' und $H_2C_2O_4$, das durch neu in Lösung gehendes Calciumoxalat ersetzt werden muss. Es wird demgemäss viel mehr von dem Niederschlage aufgelöst werden, und bei genügend viel Salzsäure geht der ganze Niederschlag in Lösung.

Aus diesem Grunde benutzt man bei der Fällung des Calciumions mit Oxalation nicht eine Lösung von freier Oxalsäure, durch welche das schädliche Wasserstoffion in die Lösung gebracht würde, sondern man benutzt Ammoniumoxalat. Ist die Lösung selbst stark sauer, so kann man das überflüssige Wasserstoffion durch den Zusatz von Natriumacetat beseitigen; das Acetion als das Ion einer schwachen Säure tritt mit dem grössten Teil des Wasserstoffions zu nichtdissociierter Essigsäure zusammen und hinterlässt nur einen unschädlichen Rest davon.

Der Niederschlag von Calciumoxalat enthält je nach der Temperatur verschiedene Mengen Krystallwasser und kann daher nicht als solcher zum Zwecke der Mengenbestimmung des Calciums gewogen werden. Man erhitzt ihn daher entweder gelinde, wobei er in Calciumkarbonat übergeht: $CaC_2O_4 = CaCO_3 + CO$, da aber hierbei leicht etwas Calciumoxyd entsteht, erhitzt man ihn besser bis zur hellen Rotglut, wobei er vollständig in Calciumoxyd übergeht.

Calciumoxalat findet sich ausserdem als Bestandteil gewisser Blasensteine und überaus verbreitet in fast allen Pflanzen, in deren Zellen die verhältnismässig grossen durchsichtigen Oktaëder von wasserhaltigem Calciumoxalat, die eine Zeichnung wie ein Briefumschlag aufweisen, leicht unter dem Mikroskop zu erkennen sind.

Calciumkarbid. Wirkt bei sehr hoher Temperatur Kohlenstoff auf Kalk, so erfolgt die Reaktion $CaO + 3\,C = CaC_2 + CO$. Die entstehende

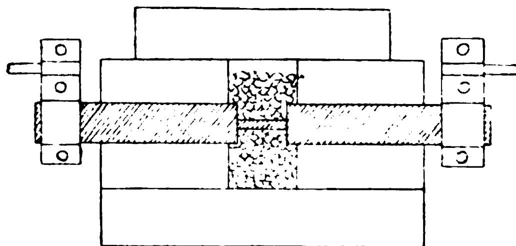


Fig. 109.

Verbindung CaC_2 heisst Calciumkarbid und wird seit einigen Jahren in sehr grossen Mengen hergestellt, um in Acetylen (S. 416) übergeführt zu werden.

Man führt die Reaktion im elektrischen Ofen (Fig. 109 stellt einen Versuchsofen dar, der einfach aus feuerfesten Steinen zusammengesetzt ist) aus, doch hat der Vorgang nichts mit Elektrolyse zu thun, und der Strom dient nur, um die nötige hohe Temperatur hervorzubringen und die grossen Energiemengen zu liefern, welche die Reaktion erfordert.

Reines Calciumkarbid stellt fast farblose Krystalle dar. Das technische Produkt erscheint als eine schwarzgraue, aus unregelmässigen Stücken bestehende Masse von charakteristischem Geruch nach Phosphorwasserstoff, der indessen nur von Verunreinigungen herrührt. Seine Dichte ist 3·22, und es schmilzt erst bei Weissglut.

Die wichtigste Reaktion des Karbids ist, dass es sich mit Wasser zu Calciumhydroxyd und Acetylen zersetzt: $CaC_2 + 2\,H_2O = Ca(OH)_2 + C_2H_2$. Hierbei wird eine bedeutende Wärmemenge frei, so dass, wenn man Wasser zu einer grösseren Menge Karbid treten lässt, die Temperatur bis zur Glühhitze steigen kann. Unter solchen Umständen wird aber das Acetylen zersetzt und man erhält ein schlecht leuchtendes Gas. Es

sind daher die Acetylenentwickler, bei denen das Karbid in eine grössere Wassermenge fällt, oder sonst auf irgend eine Weise die Erhitzung vermieden wird, die besseren.

*Das Problem, einen selbstthätigen Acetylenentwickler herzustellen, das nach dem Prinzip der S. 88 u. 89 geschilderten Apparate leicht lösbar erscheint, hat sich thatsächlich als ein sehr schwieriges herausgestellt. Dies liegt einerseits an dem eben angegebenen Umstande, andererseits daran, dass Calciumkarbid auch schon mit Wasserdampf kräftig reagiert und daher die sogenannte Nachentwickelung, d. h. eine dauernde Gasentwickelung auch wenn der Apparat ruhen soll, schwer zu vermeiden ist.

*Der schädliche Einfluss mässiger Hitze auf das Acetylen lässt sich leicht anschaulich machen, wenn man das Gas durch eine horizontale Röhre strömen lässt, bevor es in den Brenner tritt. Solange die Röhre kalt ist, leuchtet da die Flamme sehr hell; so wie man sie aber auch nur auf dunkle Rotglut erhitzt, wird die Flamme fast ganz lichtlos und in der Röhre setzt sich Kohle ab.

Calciumsilikat und Glas. Calciumsilikate kommen in reinem Zustande in der Natur vor und bilden wenig verbreitete, unwichtige Mineralien (Wollastonit). In Verbindung mit anderen Silikaten ist dagegen Calciumsilikat ein sehr häufiger Bestandteil der natürlichen Mineralien.

Ebenso hat Calciumsilikat als chemisches Produkt keine Bedeutung für sich, eine sehr grosse dagegen vermischt mit den Silikaten der Alkalimetalle. Diese Gemenge bilden das Glas, dieses bekannte widerstandsfähige und durchsichtige Material, dessen Verwendung in alle Gebiete des täglichen Lebens, der Technik, Kunst und Wissenschaft eingreift.

Glas ist ein Gemenge von Kalium- bez. Natriumsilikat und Calciumsilikat. Dies ist die Zusammensetzung des gewöhnlichen Fenster- und Geräteglases. Für besondere Zwecke werden noch andere Metalloxyde und statt der Kieselsäure auch Phosphor- und Borsäure verwendet.

Die chemische Zusammensetzung guten Glases entspricht ungefähr der Formel $A_2CaSi_6O_{14}$, wo A Kalium oder Natrium, bez. beide bedeutet. Doch ist das gewöhnliche Glas meist ärmer an Kieselsäure, da es dann leichter schmelzbar ist.

Glas ist amorph, wie aus seiner isotropen Beschaffenheit und dem Mangel eines bestimmten Schmelzpunktes hervorgeht. Gewisse Gläser zeigen die Neigung, krystallinische Anteile abzusondern; man nennt dies „Entglasen“ und sucht durch Abänderungen in den Mischungsverhältnissen einen solchen Zustand zu vermeiden. Das Entglasen tritt übrigens bei fast allen Gläsern ein, wenn sie sehr lange bei einer Temperatur erhalten werden, die ihrer Erweichung nahe liegt, doch erfolgt der Vorgang bei guten Gläsern mit äusserster Langsamkeit.

Während Alkalisilikat durch Wasser ziemlich schnell gelöst wird, verhält sich das Glas recht widerstandsfähig gegen Wasser. Am

geringsten ist der Angriff durch saure Lösungen; reines Wasser greift stärker an und am stärksten alkalische Lösungen. Dadurch, dass man das Glas einige Zeit der Wirkung von Wasserdämpfen aussetzt, kann man die Oberfläche von Glasgeräten weniger angreifbar machen. Im übrigen hängt die Widerstandsfähigkeit sehr von der Zusammensetzung des Glases ab; sie ist um so geringer, je ärmer an Kieselsäure und je reicher an Alkalien das Glas ist. Ferner hat sich das merkwürdige Verhalten herausgestellt, dass Glas, welches Kali oder Natron allein enthält, viel widerstandsfähiger ist als Glas, welches beide Alkalien nebeneinander enthält.

*Durch die Neigung, an Feuerung zu sparen, hatte sich früher in den Glashütten die Gewohnheit herausgebildet, ein leicht schmelzbares, sehr alkalireiches Glas herzustellen, so dass die schlechte, wenig widerstandsfähige Beschaffenheit solcher Gläser ein Notstand geworden war. Die wissenschaftlichen Untersuchungen, die infolgedessen angestellt wurden, und von denen oben einiges mitgeteilt worden ist, führten alsbald dahin, einen zweckmässigen Ausgleich der für die Technik in Betracht kommenden Faktoren herbeizuführen, und gegenwärtig wird an vielen Orten, insbesondere in Jena, ein Geräteglas erzeugt, dessen Güte erheblich die der früheren besten Gläser übertrifft.

Die Wirkung des Wassers auf das Glas besteht darin, dass freies Alkali und Alkalisilikat in Lösung geht und ein wasserhaltiges, alkaliarmes Silikat als Rückstand bleibt. Dieser Vorgang steigert sich sehr schnell mit steigender Temperatur, und oberhalb 200° widersteht kein Glas der Einwirkung des Wassers.

Zur Herstellung des Glases geht man von Siliciumdioxyd (Quarzsand), Kalium- oder Natriumkarbonat und Calciumkarbonat aus. Die in richtigem Verhältnis gemischten Bestandteile werden zuerst längere Zeit bei mässiger Rotglut erhalten, wobei die Silikate sich bilden, aber noch keine Schmelzung, sondern nur eine Sinterung (Frittung) stattfindet. Dies geschieht, damit das Kohlendioxyd entweichen kann, ohne dass durch die Gasentwickelung die Masse aus den Gefässen geworfen wird. Dann wird die Fritte bei hoher Temperatur zusammengeschmolzen und genügend lange bei solcher Temperatur erhalten, damit die Gasblasen entweichen und die ungelösten Stücke der Masse sich zu Boden senken können.

Wenn die Verarbeitung des Glases durch Giessen in Formen erfolgt, so kann es in diesem dünnflüssigen Zustande verwendet werden. Meist wird aber das Glas „geblasen", und dazu muss es durch Erniedrigung der Temperatur auf eine grössere Zähigkeit gebracht werden. Das Blasen des Glases ist eine Formgebung mit Hilfe der Oberflächenspannung. Man nimmt eine gewisse Menge flüssigen Glases mit einer eisernen Röhre, der „Pfeife", auf und bläst sie wie eine Seifenblase auf. Die Grundform, welche man erhält, ist somit die einer Hohlkugel; durch die Mitwirkung der Schwerkraft, der Centrifugalkraft sowie namentlich

durch passendes Erwärmen und Abkühlen der verschiedenen Stellen des Werkstückes kann man sehr mannigfaltige Gestalten erzeugen.

Für viele, namentlich kleinere und kompliziert geformte Geräte wird das Glas vor der Lampe bearbeitet, nachdem man es auf der Hütte in die Gestalt verschieden dicker und weiter Röhren gebracht hat. Diese erhält man, indem man eine Kugel bläst, einen eisernen Stab an den der Pfeife gegenüberliegenden Pol anschmilzt und nun die beiden Befestigungspunkte schnell voneinander entfernt. Es entsteht ein sehr gestrecktes Ellipsoid, dessen mittlerer Teil von einem Cylinder nicht wesentlich abweicht. Bei der Bearbeitung vor der Lampe kommen dieselben beiden technischen Hilfsmittel, die Oberflächenspannung und die angemessene Erwärmung, gleichfalls zur Anwendung.

* Die geformten Glasgegenstände müssen „gekühlt" werden, und zwar um so sorgfältiger, je dicker und grösser sie sind. Das Kühlen besteht darin, dass man die Temperatur des Glases nur sehr langsam abnehmen lässt. Schnell abgekühltes Glas enthält innere Spannungen, welche folgendermassen entstehen. Bei der schnellen Abkühlung tritt bald eine niedrige Temperatur an der Oberfläche ein, und die oberste Schicht erstarrt, während das Innere noch sehr heiss ist. Das äussere Volum des Stückes entspricht dann dem Volum, welches das Innere bei seiner hohen Temperatur hatte, und wenn das Stück ganz abgekühlt ist, so sucht sich das Innere zu verkleinern und übt dadurch auf die äussere Schicht einen nach innen gerichteten Druck aus. Dieser ist bei schnell gekühltem dickem Glase so bedeutend, dass derartig behandelte „Glasthränen" bei einer kleinen Verletzung der Oberfläche plötzlich in viele Stücke zerspringen. Lässt man dagegen die Abkühlung nur langsam erfolgen, so haben die verschiedenen Teile des Stückes stets ziemlich gleiche Temperatur, und Spannungen können sich nicht ausbilden.

Stücke von regelmässiger Form, z. B. cylindrische Glasröhren, brauchen meist nicht gekühlt zu werden, weil die Spannungen sich symmetrisch verteilen und unter Umständen dann sogar nützlich wirken.

Das aus reinem Calcium- und Alkalisilikat bestehende Glas ist farblos. Für geringere Sorten nimmt man weniger reines Material, und der selten fehlende Eisengehalt erteilt dann dem Glase die bekannte schwarzgrüne bis braune Farbe des Flaschenglases. Auch wendet man an Stelle des Natriumkarbonats häufig das billigere Natriumsulfat an; man fügt dann Kohle zu, so dass sich Natriumsulfit bildet, welches durch die Kieselsäure leichter in Silikat übergeführt wird. Solches Glas enthält meist etwas Natriumsulfat oder auch Schwefelnatrium, welche bei chemischen Arbeiten unter Umständen erhebliche Irrtümer veranlassen können.

Durch Zusatz verschiedener Metalloxyde erhält man gefärbte Gläser. So giebt Kobalt blaues, Kupferoxyd und Chromoxyd grünes, Eisenoxyd gelbes bis braunes, Manganoxyd violettes Glas. Ferner hat das Glas die merkwürdige Fähigkeit, verschiedene Metalle in kolloidalem Zustande

aufzulösen. Es entstehen dann sehr intensive Färbungen: dunkelrot mit Kupfer oder Gold, gelb mit Silber. Auch löst sich Kohle in schmelzendem Glase auf und erteilt ihm eine intensiv gelbbraune Farbe.

Milchglas wird durch Zusatz von Calciumphosphat (Knochenasche) oder Zinndioxyd hergestellt, die sich im Glase nicht auflösen, und es daher weiss und undurchsichtig erscheinen lassen.

Verbindungsgewicht des Calciums. Trotz der grossen Wichtigkeit dieser Zahl, die in allen Mineral- und Wasseranalysen in Betracht kommt, besitzen wir zur Zeit noch keine genügend genaue Kenntnis derselben. Da die Ergebnisse der vorhandenen Bestimmungen, welche allerdings den Anforderungen, die heute an solche Messungen erhoben werden müssen, nicht mehr entsprechen, dem runden Werte Ca = 40 sehr nahe kamen, so beruhigte man sich bei dieser Zahl, zumal noch bis in unsere Zeit bei vielen Chemikern die Vorstellung Geltung hat, dass die Verbindungsgewichte runde Zahlen seien. Neuere Untersuchungen, die noch nicht beendet sind, deuten auf einen etwas höheren Wert, etwa Ca = 40·1.

Vierundzwanzigstes Kapitel.

Magnesium.

Allgemeines. Das Magnesium verhält sich zum Calcium, wie das Natrium zum Kalium. Diese Beziehung spricht sich nicht nur in den Verbindungsgewichten aus, sondern auch in den Ähnlichkeiten mit den anderen Gliedern der Gruppe. Es tritt dies namentlich darin hervor, dass das Magnesium noch häufiger vorkommt, als das Calcium, und dass es in seinen Eigenschaften mehr vom Calcium abweicht, als dieses von den entsprechenden Elementen mit höherem Verbindungsgewicht, dem Strontium und Baryum.

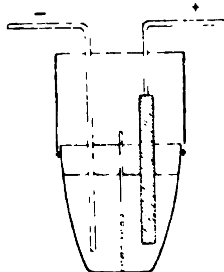


Fig. 110.

Dass in den Magnesiumsalzen ein elementares Metall vorhanden sei, wurde seit der entsprechenden Erkenntnis für Kalium und Natrium durch Davy als unzweifelhaft angesehen. Das Metall selbst stellte indessen erst Bunsen dar. Er gewann es durch Elektrolyse des geschmolzenen Chlorids.

* Man kann die Elektrolyse in der Vorlesung ausführen, wenn man geschmolzenen Carnallit als Elektrolyt verwendet und die in Fig. 110 dargestellte Einrichtung benutzt. Die Scheidewand und die Verlängerung des Tiegels sind aus Asbestpappe, die Kathode ist ein Eisendraht, die Anode eine dünne Bogenlichtkohle. Die Stromstärke beträgt 3—10 Amp.

Magnesium wird gegenwärtig in recht grosser Menge durch Elektrolyse dargestellt und zu verschiedenen Zwecken verwendet. Es ist ein weisses, ziemlich zähes Metall, das sich an der Luft sehr gut hält, auch von kaltem Wasser kaum angegriffen wird, aber in siedendem Wasser langsam Wasserstoff entwickelt. In verdünnten Säuren löst es sich sehr schnell unter starker Wasserstoffentwickelung auf. Der Schmelzpunkt liegt etwa bei 750°; in heller Weissglut ist es flüchtig.

An der Luft erhitzt verbrennt Magnesium mit sehr hellem weissem Licht, das vielfach Verwendung findet. Insbesondere kann man bei Magnesiumlicht leicht photographische Momentaufnahmen machen. Man benutzt dazu Magnesium in Pulverform, das man entweder durch eine Flamme bläst, oder mit Kaliumchlorat, bez. Kaliumperchlorat, auch Kaliumpermanganat vermischt und entzündet.

*Das erste Verfahren hat den Vorteil, dass man mit verhältnismässig wenig Metall auskommt, namentlich, wenn man zum Einblasen des Magnesiums statt der Luft reinen Sauerstoff benutzt, und den Nachteil, dass der Blitz verhältnismässig lange, rund 0·3 Sekunde, dauert. Das zweite Verfahren erfordert grössere Mengen des Metalls, der Blitz dauert aber nur 0·1 Sekunde oder weniger. Das letzterwähnte Gemisch ist übrigens ziemlich gefährlich, da es leicht explodiert; man stelle also nicht grössere Mengen davon her.

*Auch zu anderen Zwecken, wo man vorübergehend eines hellen Lichtes bedarf, verwendet man Magnesium, das man meist in Bandform mittels eigens konstruierter Lampen verbrennt. Ebenso dient es als Zusatz zu Feuerwerkskörpern.

Magnesium ist ein ungemein wirksames Reduktionsmittel in der Hitze. Man kann durch Erhitzen der Sauerstoffverbindungen mit Magnesiumpulver Silicium, Bor und die meisten anderen Metalle erhalten, wobei das Magnesium in sein Oxyd MgO übergeht.

Magnesiumion. Wie die anderen Elemente dieser Gruppe bildet das Magnesium nur eine Art Ionen, das zweiwertige Magnesiumion $Mg^{\cdot\cdot}$. Es ist farblos und lässt sich durch eine Reihe von Fällungsreaktionen leicht erkennen. Seine Bildungswärme aus dem Metall beträgt 456 J.

Von besonderen Kennzeichen sei erwähnt, dass es mit Hydroxylion ein recht schwerlösliches Hydroxyd bildet, das durch Zusatz gelöster Hydroxyde der Alkalimetalle und der anderen Erdalkalimetalle aus den Lösungen, die Magnesiumion enthalten, gefällt wird. Am meisten wird zur Erkennung und Bestimmung des Magnesiumions das Ammoniummagnesiumphosphat, $MgNH_4PO_4$, angewendet, welches als krystallwasserhaltiger, deutlich krystallinischer Niederschlag ausfällt, wenn zu einer Lösung, die Magnesiumion enthält, Phosphation nebst Ammoniak gesetzt wird. Man benutzt gewöhnlich ein Gemenge von Natriumphosphat und Ammoniak. Die anderen Erdalkalimetalle, sowie alle Schwermetalle müssen vorher aus der Lösung entfernt worden sein, was im regelmässigen Gange der Analyse geschehen zu sein pflegt.

Starke physiologische oder medizinische Wirkungen hat Magnesiumion nicht; doch schmeckt es deutlich bitter. In den Organismen spielt es keine besondere Rolle, wenn es auch wegen seines häufigen Vorkommens an der Erdoberfläche meist anwesend sein wird.

Magnesiumhydroxyd und Magnesiumoxyd. Aus Lösungen, in denen Magnesiumion mit Hydroxylion zusammentrifft, scheidet sich alsbald schwerlösliches Magnesiumhydroxyd in Gestalt eines weissen, etwas schleimigen Niederschlages aus. Dieser ist in Wasser zwar schwer, aber doch merklich löslich, denn er bringt auf befeuchtetem Lackmuspapier deutliche blaue Flecke hervor. Nach bekannten Gesetzen (S. 450) wird die Löslichkeit geringer in Lösungen, die Hydroxyl enthalten. Anwesenheit von Magnesiumion wirkt in gleichem Sinne, wenn nicht neue Verbindungen entstehen.

Im Gegensatz hierzu scheint die Thatsache zu stehen, dass sich Magnesia merklich in Ammoniak und reichlich in beliebigen Ammoniaksalzen, z. B. Chlorammonium, auflöst. Die Erklärung ergiebt sich indessen folgendermassen. Ammoniak ist eine wenig dissociierte Base; treten also in einer Lösung Ammoniumion und Hydroxylion zusammen, so wird sich der grösste Teil davon zu nichtdissociiertem Ammoniumhydroxyd, bez. Ammoniak vereinigen. Übergiessen wir nun etwas Magnesiumhydroxyd mit Wasser, so geht, wie eben erwähnt, eine gewisse kleine Menge davon in Lösung, indem sich Magnesiumion und Hydroxylion bildet. Werden zu dieser Lösung grössere Mengen Ammoniumion gebracht, so nehmen diese den grössten Teil des Hydroxylions fort, und es muss weiteres Magnesiumhydroxyd in Lösung gehen, damit das Löslichkeitsprodukt (S. 451) erreicht wird. Die neu in die Lösung getretenen Mengen Hydroxylion werden wieder weggefangen, und dies geht fort, bis entweder alles Magnesiumhydroxyd gelöst, oder das Gleichgewicht zwischen Hydroxyl- und Ammoniumion erreicht ist.

Man sieht aus dieser Darlegung auch, warum Ammoniaksalze so viel stärker lösend wirken, als freies Ammoniak. Letzteres ist erstens viel weniger dissociiert, enthält also verhältnismässig weniger Ammoniumion, andererseits enthält es Hydroxylion und vermindert dadurch die Löslichkeit des Magnesiumhydroxyds.

Dies Verhalten des Magnesiumhydroxyds dient als ein wichtiges analytisches Kennzeichen.

Durch Erwärmen verliert Magnesiumhydroxyd sehr leicht Wasser und geht in das Anhydrid, Magnesiumoxyd oder Magnesia, MgO, über. Dieses ist ein weisses, sehr leichtes Pulver, welches gewöhnlich durch Erhitzen des später zu erwähnenden basischen Magnesiumkarbonats hergestellt wird und daher Magnesia usta oder gebrannte Magnesia heisst. Es findet in der Medizin als ein mildes Alkali Anwendung.

Magnesia widersteht sehr hohen Temperaturen ohne zu schmelzen und wird daher zum Auskleiden von Öfen angewandt, in denen hohe

Temperaturen erzeugt werden. Der gleiche Umstand bedingt auch die starke Leuchtkraft des brennenden Magnesiums.

Beim Vermischen mit Wasser nimmt die schwach erhitzte Magnesia welches auf und bildet unter geringer Erwärmung Magnesiumhydroxyd zurück. Stark erhitzte Magnesia schwindet, indem sie krystallinisch wird, und verliert ihre Verbindungsfähigkeit mit Wasser.

Für technische Zwecke gewinnt man Magnesia entweder durch Erhitzen des natürlichen Magnesiumkarbonats (siehe dieses) oder durch Zerlegung des Magnesiumchlorids, das in grossen Mengen bei der Darstellung des Chlorkaliums aus dem Carnallit abfällt, mit Kalk.

Chlormagnesium ist ein sehr leicht lösliches, an der Luft zerfliessliches Salz, das aus seinen sehr konzentrierten Lösungen in der Kälte mit $6\,H_2O$ krystallisiert. Das krystallwasserhaltige Salz lässt sich durch Erhitzen nicht ohne Zersetzung entwässern, denn es verliert Chlorwasserstoff, indem sich Magnesiumoxyd, bez. ein basisches Chlorid bildet: $MgCl_2 + H_2O = MgO + 2\,HCl$. Man benutzt diese Reaktion im grossen zur Gewinnung von Salzsäure; sie ist in neuerer Zeit dadurch wichtiger geworden, dass die früher sehr reichlich fliessende Quelle von Salzsäure aus der Sodagewinnung nach Le Blanc zu versiegen beginnt. Deshalb wird auch in den Sodafabriken, die nach dem Ammoniakverfahren arbeiten, vielfach Magnesia zur Zerlegung des entstehenden Chlorammoniums (S. 503) verwendet, da sich Chlormagnesium durch Wasserdampf viel leichter zerlegen lässt, als Chlorcalcium.

Mit Kalium- oder Ammoniumchlorid bildet das Chlormagnesium Doppelsalze, von denen das mit Kaliumchlorid, $MgCl_2 . KCl . 6\,H_2O$, der Carnallit, das wichtigste natürlich vorkommende Kaliumsalz ist. Es findet sich in Stassfurt und an anderen Orten des mittleren und nördlichen Deutschland in grossen Massen und wird durch Krystallisation in der Hitze in seine Bestandteile getrennt. Die ziemlich verwickelten Gleichgewichtsverhältnisse, die in solchen Lösungen bestehen, ergeben, dass es im allgemeinen am zweckmässigsten ist, bei hohen Temperaturen zu arbeiten. Erhitzt man z. B. den Carnallit ohne Wasserzusatz, so verflüssigt er sich bei 176° und scheidet den grösseren Teil des Chlorkaliums in fester Gestalt aus; beim Abkühlen krystallisiert fast alles übrige Chlorkalium als Carnallit aus und Chlormagnesium bleibt in der Mutterlauge.

Der grösste Teil des bei der Kalisalzgewinnung abfallenden Chlormagnesiums findet zur Zeit keine Verwendung und wird in die Flussläufe gebracht. Es ist zu wünschen, dass bald technisch gangbare Wege gefunden werden, um dieser von mehrfachen Gesichtspunkten aus schädlichen Verschwendung Einhalt zu thun.

Magnesiumsulfat, $MgSO_4$, ist unter dem Namen Bittersalz (wegen des bitteren Geschmackes, der von dem Magnesiumion herrührt) ein wohlbekannter Stoff. Es krystallisiert gewöhnlich mit $7\,H_2O$ in rhombischen Krystallen, kann aber je nach der Temperatur in einer Anzahl verschie-

dener anderer Formen mit einem Wassergehalt von $12 H_2O$ bis $1 H_2O$ herab auftreten. Wasserarmes Magnesiumsulfat kommt als Kieserit in den Stassfurter Salzen vor. Gelöstes Magnesiumsulfat bildet einen Bestandteil vieler Mineralwässer, die dann den Namen Bitterwässer führen. Die Wirkung des Bittersalzes im Darmkanal ist ganz ähnlich der des Glaubersalzes (S. 492).

Mit Kalium- oder Ammoniumsulfat verbindet sich Magnesiumsulfat zu Doppelsalzen von der Formel $MgSO_4 . K_2SO_4 . 6 H_2O$. Die Kaliumverbindung heisst mineralogisch Schönit und wird als Kalidüngesalz benutzt.

Unter Doppelsalzen versteht man krystallinische Verbindungen mehrerer Neutralsalze miteinander. Diese Vereinigung besteht wesentlich nur im festen Zustande, denn die wässerigen Lösungen solcher Doppelsalze zeigen ganz dieselben Reaktionen, wie sie den Ionen der einzelnen Salze zukommen, und keine Reaktionen, welche irgend welchen neuen Ionen angehören könnten. Auch ergeben die Bestimmung der Normalgewichte dieser wässerigen Lösungen, dass keine Verbindung zwischen den Einzelsalzen in nachweisbarem Betrage vorhanden ist, denn die Erniedrigungen des Gefrierpunkts z. B. sind gleich den Summen der Erniedrigungen, welche den Einzelsalzen unter gleichen Umständen zukommen.

Dies gilt indessen zunächst für verdünnte Lösungen. In konzentrierten Lösungen deuten manche Erscheinungen darauf hin, dass dort in einem gewissen, wenn auch geringen Umfang Vereinigung stattfindet.

Gewöhnlich sind die Doppelsalze schwerer in Wasser löslich, als ihre Bestandteile. Ist der Unterschied bedeutend, so krystallisieren solche Doppelsalze leicht aus Lösungen, in denen man die Bestandteile zusammengebracht hat. Sind aber die Löslichkeiten von gleicher Ordnung, so hängt es von der Temperatur und den Mengenverhältnissen ab, ob man Krystalle des Doppelsalzes oder solche eines der Bestandteile beim Einengen bekommt. In manchen Fällen kann man Doppelsalze nur aus Lösungen erhalten, welche grosse Mengen eines der Bestandteile im Überschuss enthalten. Dies gilt z. B. für die Krystallisation des Carnallits, der nur aus Lösungen entsteht, die viel überschüssiges Chlormagnesium enthalten.

Die Zusammensetzung der Doppelsalze ist gewöhnlich derart, dass die Einzelsalze ein Ion, entweder das Kation oder das Anion, gemeinsam haben. Doppelsalze mit verschiedenen Kationen und Anionen kommen zwar auch vor, sind aber viel seltener. Ein derartiges Doppelsalz ist der in Stassfurt vorkommende Kainit, $KCl . MgSO_4 . 3 H_2O$.

Von den Doppelsalzen zu unterscheiden sind die komplexen Salze. Sie können sich wie die Doppelsalze durch Zusammentreten zweier einfacher Salze bilden, zeigen aber in den Lösungen andere Reaktionen als diese, und lassen somit die Bildung neuer Stoffe (Ionen) erkennen. An späterer Stelle wird bei der Beschreibung einiger komplexer Salze Genaueres über diese interessante Klasse von Verbindungen

angegeben werden. Die Alkali- und Erdalkalimetalle bilden keine Kationen, die zu den komplexen gehören.

Ferner müssen von den Doppelsalzen die isomorphen Gemenge unterschieden werden. Sie entstehen beim gemeinsamen Krystallisieren isomorpher Salze; so giebt z. B. eine gemischte Lösung aus Rubidium- und Kaliumsulfat, oder aus Natriumsulfat und Natriumselenat Krystalle, deren Zusammensetzung gleichfalls als die Summe der beiden Bestandteile erscheint. Von den Doppelsalzen sind diese Gemenge dadurch unterschieden, dass sie nicht oder nur zufällig in stöchiometrischen Verhältnissen zusammengesetzt sind, und dass sich ihre Zusammensetzung stetig mit der Zusammensetzung der Lösung ändert, aus der sie sich absetzen. Ihre Zusammensetzung kann daher nicht durch eine gewöhnliche chemische Formel, sondern nur durch eine solche mit unbestimmtem oder stetig veränderlichem Koëffizienten dargestellt werden, und man schreibt sie gewöhnlich in der Form $(K, Rb)_2SO_4$, bez. $Na_2(S, Se)O_4 . 10H_2O$, indem man in einer Klammer, aber durch ein Komma getrennt, die Elemente angiebt, die sich gegenseitig in beliebigem Verhältnis vertreten.

Die Doppelsalze sind dagegen stets nach stöchiometrischen Verhältnissen zusammengesetzt und lassen sich daher durch eine chemische Formel mit bestimmten ganzzahligen Koëffizienten darstellen.

Magnesiumkarbonat, $MgCO_3$, ist ein in Wasser sehr schwer lösliches Salz, welches in grossen Massen natürlich vorkommt. Als Mineral heisst es Magnesit oder Bitterspat und krystallisiert in Rhomboëdern, die mit denen des Kalkspats isomorph sind.

Wenn man wässerige Lösungen zusammenbringt, welche Magnesiumion und Kohlensäureion enthalten, so fällt ein weisser, schleimiger Niederschlag unter gleichzeitiger Entwickelung von Kohlendioxyd. Dieser Niederschlag ist nicht reines Magnesiumkarbonat, sondern ein wechselndes Gemenge von Karbonat und Hydroxyd. Je höher die Temperatur und je grösser die Verdünnung ist, um so mehr Hydroxyd und um so weniger Karbonat enthält der Niederschlag. Mit Wasser ausgewaschen und bei niedriger Temperatur getrocknet wird dieses basische Magnesiumkarbonat in Gestalt eines leichten und lockeren Pulvers in den Handel gebracht und zu medizinischen Zwecken als ein mildes Alkali verwendet. Es führt den Namen Magnesia alba.

*Die Ursache dieser Reaktion liegt in der Hydrolyse, welche die Karbonate erfahren, und in der Schwerlöslichkeit des Magnesiumhydroxyds. Auch in der wässerigen Lösung des Calciumkarbonats ist Hydrolyse vorhanden und es bilden sich aus dem Karbonation CO_3'' unter Mitwirkung des Wassers die Ionen HCO_3' und OH'. Da aber Calciumhydroxyd viel löslicher ist als das Karbonat, so wird das Löslichkeitsprodukt des ersten trotz der Anwesenheit des Hydroxyls nicht erreicht, und die Lösung reagiert zwar basisch, scheidet aber kein Hydroxyd ab. Ebenso ist beim Zusammenkommen der Ionen $Ca^{\cdot\cdot}$, CO_3'', HCO_3' und OH', wie es beim Fällen eines Calciumsalzes mit einem löslichen Karbonat

stattfindet, das Löslichkeitsprodukt des Calciumkarbonats viel eher erreicht als das des Hydroxyds, und daher besteht die Fällung aus neutralem Karbonat trotz der vorhandenen Hydrolyse. Beim Magnesium wird umgekehrt unter solchen Verhältnissen das Löslichkeitsprodukt des Hydroxyds etwa gleichzeitig mit dem des Karbonats erreicht.

Aus dem basischen Karbonat lässt sich neutrales herstellen, wenn man es in Wasser aufschlämmt und Kohlendioxyd einleitet. Es bilden sich nach einiger Zeit krystallinische Krusten des Hydrats $MgCO_3 + 3H_2O$. Durch Behandeln mit viel Wasser, namentlich in der Hitze, geht es wieder in das basische Hydrat über.

Mit den Alkalikarbonaten bildet Magnesiumkarbonat verschiedene Doppelsalze. Eines von diesen, $MgCO_3 . KHCO_3 . 4H_2O$, scheidet sich aus, wenn man in Chlorkaliumlösung Magnesiumkarbonat aufschlämmt und Kohlendioxyd unter Druck einleitet; gleichzeitig bildet sich Magnesiumchlorid, das in der Lösung bleibt. Das Doppelsalz zerfällt, wenn es mit Wasserdampf unter Druck behandelt wird, in Kaliumkarbonat, das in Lösung geht, und Magnesiumkarbonat, das sich abscheidet; gleichzeitig entweicht Kohlendioxyd. Man benutzt diese Reaktionen zur Gewinnung von Kaliumkarbonat aus Chlorkalium (S. 466).

Ein anderes Doppelsalz des Magnesiumkarbonats ist das mit Calciumkarbonat. Es bildet mächtige Gebirgsmassen und heisst mineralogisch Dolomit. Seine Zusammensetzung ist $CaCO_3 . MgCO_3$.

* Man hat früher den Dolomit als ein isomorphes Gemisch der beiden Karbonate angesehen, zumal diese wirklich isomorph sind. Indessen hat schon die regelmässige Zusammensetzung, die der Formel entspricht, die Vermutung einer chemischen Verbindung nahe gelegt, und neuerdings ist bewiesen, dass der Dolomit, trotzdem er auch in Rhomboëdern krystallisiert, doch einer anderen Gruppe des trigonalen Systems angehört, als die beiden einzelnen Karbonate, so dass er mit diesen nicht isomorph sein kann, wenn auch die Gestalten sich sehr ähnlich sehen. Ein weiterer Grund gegen die Isomorphie ist der, dass die Eigenschaften (z. B. die Dichte) des Dolomits nicht gleich den Mittelwerten der Eigenschaften der beiden Bestandteile sind, wie das bei wirklichen isomorphen Gemischen der Fall ist, sondern um bestimmte Beträge davon abweichen, was wieder ein Kennzeichen chemischer Verbindung ist.

* Es giebt zahlreiche Kalkspäte, welche Magnesiumkarbonat enthalten, und ebenso häufig sind die kalkhaltigen Bitterspäte. Diese sind wirkliche isomorphe Gemenge. Aber der Gehalt an der Beimischung übersteigt nie einige Prozente. Dies hängt damit zusammen, dass viele isomorphe Stoffe nicht in allen Verhältnissen miteinander zusammenkrystallisieren können, sondern nur bis zu einer gewissen Grenze. Es ist dies ganz ähnlich der begrenzten gegenseitigen Löslichkeit mancher Flüssigkeiten. So kann Kalkspat einige Prozente Bitterspat isomorph aufnehmen, und umgekehrt, dann aber ist die Mischungsgrenze erreicht und ein Mehr ist nicht möglich. Ebenso kann Äther einige Prozente

Wasser aufnehmen, und Wasser etwa zehn Prozent Äther, aber nicht mehr.

Magnesiumphosphate. Die Verbindungen der Phosphorsäure mit Magnesium haben im allgemeinen weder theoretisches noch praktisches Interesse, bis auf das bereits erwähnte Magnesiumammoniumphosphat, das sich bildet, wenn die erforderlichen Ionen in Lösung zusammentreffen. Es scheidet sich dann als ein in ammoniakhaltigem Wasser sehr schwer löslicher Niederschlag aus, hat die Zusammensetzung $MgNH_4PO_4 . 6H_2O$ und findet sich auch natürlich an solchen Stellen, wo die Bildungsbedingungen vorhanden sind, als Struvit. Durch Erhitzen verliert es Ammoniak und Wasser und geht in Magnesiumpyrophosphat, $Mg_2P_2O_7$, über. In dieser Form wird der Niederschlag gewogen. In Säuren ist er sehr leicht löslich, durch reines Wasser wird er zersetzt, mit ammoniakhaltigem kann er aber unzersetzt ausgewaschen werden. Alle diese Eigenschaften erklären sich aus dem Gesetz der Massenwirkung.

Wie alle Reagentien gegenseitig sind, so kann man Phosphation als Reagens auf Magnesiumion ebensogut gebrauchen, wie Magnesiumion als Reagens auf Phosphation. Für den letzteren Zweck dient die „Magnesiamischung", ein Gemisch von Chlormagnesium, Chlorammonium und Ammoniak in wässeriger Lösung. Wo dieses Gemisch mit Phosphation in Lösung zusammentrifft, scheidet es alsbald den Niederschlag von Magnesiumammoniumphosphat aus, der dann zur Bestimmung der Phosphorsäure (z. B. in künstlichen Düngemitteln) dient.

Von anderen Anionen bildet nur noch das der Arsensäure einen ähnlichen Niederschlag. Man bedient sich desselben zur Fällung und Bestimmung der Arsensäure. Eine Verwechselung mit Phosphorsäure ist durch das verschiedene Verhalten der ursprünglichen Lösung gegen Schwefelwasserstoff (s. w. u.) leicht zu vermeiden.

Schwefelmagnesium. Durch starkes Erhitzen von Magnesiummetall in Schwefeldampf erhält man Schwefelmagnesium, MgS, als gelbgraue Masse. Mit Wasser zersetzt sich diese zu Schwefelwasserstoff und Magnesia: $MgS + 2H_2O = Mg(OH)_2 + H_2S$. Deshalb wird durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Magnesia oder von Schwefelammonium auf Magnesiumsalze in Lösung kein Schwefelmagnesium erhalten, sondern in letzterem Falle nur Magnesia gefällt.

Dagegen lässt sich Magnesiumsulfhydrid, $Mg(HS)_2$, in Lösung erhalten, wenn man durch eine wässerige Aufschlämmung von Magnesiumhydroxyd Schwefelwasserstoff leitet. Die Magnesia löst sich langsam aber reichlich auf, doch ist die entstehende Flüssigkeit sehr unbeständig und zerfällt beim Eindunsten vollständig in Magnesia und Schwefelwasserstoff.

*Man erkennt in diesem Verhalten die Reaktionen wieder, welche bei Schwefelcalcium erwähnt worden sind (S. 532), nur mit den Abänderungen, wie sie durch die Schwerlöslichkeit des Magnesiumhydroxyds

hervorgerufen werden. Durch diese wird die Zersetzlichkeit der Schwefelverbindungen des Magnesiums gesteigert, da sich das abgeschiedene Hydroxyd als fester Stoff nicht mehr durch seine Menge am Gleichgewicht beteiligt, und so eine weitergehende Zersetzung im gleichen Sinne ermöglicht.

Magnesiumsilikate sind in der Natur ausserordentlich verbreitet. Talk und Olivin sind wasserfreie, Speckstein und Serpentin wasserhaltige Magnesiumsilikate. Ferner enthalten zahlreiche zusammengesetzte Silikate Magnesiumsilikat als Bestandteil.

Von allen in Betracht kommenden Leichtmetallen ist Magnesium das einzige, dessen Silikate den Einwirkungen des Wassers und der Kohlensäure widerstehen, so dass sie sich unter den gegenwärtig auf der Erdoberfläche herrschenden Umständen neu bilden können (S. 431). Dies gilt insbesondere von den wasserhaltigen Verbindungen; an dem Serpentinvorkommen kann man die langsame Umbildung des ursprünglichen Gesteins in die neue, beständige Verbindung in allen Zwischenstufen beobachten.

Die genannten Silikate haben ziemlich verschiedene Zusammensetzung und enthalten ausser dem Olivin mehr Siliciumdioxyd, als der Zusammensetzung eines Orthosilikats entspricht. Sie zeichnen sich durch eine eigentümlich weiche und bildsame Beschaffenheit, verbunden mit grosser Widerstandsfähigkeit gegen hohe Temperatur aus, worauf ihre Anwendungen beruhen. Durch Schwefelsäure werden sie meist ziemlich leicht zersetzt.

Magnesiumnitrid. Das Stickstoffmagnesium Mg_3N_2 erhält man als eine gelbliche poröse Masse, wenn man Magnesiummetall in Stickstoff- oder Ammoniakgas zum Glühen erhitzt. Mit Wasser zersetzt es sich lebhaft zu Ammoniak und Magnesiumhydroxyd: $Mg_3N_2 + 6H_2O = 3Mg(OH)_2 + 2NH_3$. Man kann so Ammoniak aus freiem Stickstoff gewinnen (S. 355), doch ist der Weg für die praktische Anwendung noch viel zu teuer.

Fünfundzwanzigstes Kapitel.

Strontium, Baryum und Beryllium.

Allgemeines. An das Calcium schliessen sich zwei Metalle von höherem Verbindungsgewicht, die diesem in vielen Beziehungen sehr ähnlich sind, und sich zu ihm verhalten, wie Rubidium und Cäsium zum Kalium. Dies drückt sich nicht nur in den übereinstimmenden Unterschieden der Verbindungsgewichte aus, sondern auch in ihrer Isomorphie, in den Häufigkeitsverhältnissen an der Erdoberfläche und vielen anderen Beziehungen. Die allgemeine Zusammenfassung dieser Übereinstimmungen wird am Ende dieses Werkes gegeben werden.

Diese beiden Metalle heissen Strontium und Baryum. Sie sind zwar viel seltener, als Calcium, können aber nicht als seltene Elemente im Sinne wie Rubidium und Cäsium bezeichnet werden. Vielmehr sind sie häufig genug, dass sie beide bereits im achtzehnten Jahrhundert als Elemente gekennzeichnet waren (Strontium 1792 von Hope, Baryum 1774 von Scheele) und dass ihre Verbindungen zu mancherlei Zwecken Anwendung gefunden haben.

Strontium hat das Verbindungsgewicht 87·61 und kommt in der Natur hauptsächlich als Sulfat und als Karbonat vor. Das metallische Strontium lässt sich ziemlich leicht durch Elektrolyse des geschmolzenen Chlorids erhalten, ferner indem man durch Einwirkung von Natriumamalgam auf eine konzentrierte Chlorstrontiumlösung das Amalgam erzeugt und von diesem das Quecksilber abdestilliert. Es ist ein gelbliches, zähes Metall, das auf Wasser schon bei Zimmertemperatur kräftig einwirkt.

Strontium bildet ausschliesslich das zweiwertige Ion $Sr^{\cdot\cdot}$, dessen Lösungen farblos sind und dessen Bildungswärme 501 J beträgt.

Strontiumoxyd, SrO, erhält man durch Glühen des Karbonats oder leichter des Nitrats. Die Dissociation des Strontiumkarbonats erfolgt bedeutend schwieriger, d. h. bei gleicher Temperatur ist der Dissociationsdruck bedeutend kleiner, als beim Calciumkarbonat (S. 523). Mit Wasser verbindet sich das Strontiumoxyd unter starker Erhitzung zu Strontiumhydroxyd. Man kann dieses auch unmittelbar aus dem Karbonat erhalten, wenn man letzteres in einem Strome von Wasserdampf erhitzt; die Zersetzung geht dann leichter vor sich, als ohne dies Hilfsmittel. Dies liegt einerseits daran, dass durch den Wasserdampf der Teildruck des Kohlendioxyds herabgesetzt wird (S. 524), andererseits daran, dass an Stelle des Oxyds das niedriger stehende Hydroxyd gebildet wird.

Strontiumhydroxyd ist in Wasser leichter löslich, als Calciumhydroxyd. Aus der in der Hitze gesättigten Lösung scheiden sich beim Abkühlen wasserhaltige Krystalle $Sr(OH)_2 + 8\,H_2O$ aus. Die Lösung zeigt die Eigenschaften einer starken Base und die Messung der elektrischen Leitfähigkeit weist eine weitgehende Dissociation in die Ionen $Sr^{\cdot\cdot}$ und $2\,OH'$ nach.

Strontiumkarbonat kommt als Mineral vor und führt dann den Namen Strontianit. Dieser krystallisiert in rhombischen Formen, die mit denen des Aragonits isomorph sind (S. 521); eine dem Kalkspat entsprechende Form ist unbekannt. Beim Zusammentreffen der Ionen $Sr^{\cdot\cdot}$ und CO_3'' in wässerigen Lösungen fällt Strontiumkarbonat aus als ein weisser, bald krystallinisch werdender Niederschlag, der in Wasser sehr schwer löslich ist.

Strontianit dient als Ausgangsmaterial für die Gewinnung anderer Strontiumverbindungen. Andere Salze lassen sich leicht daraus herstellen, da die Kohlensäure von fast allen Säuren ausgetrieben wird. Um den Strontianit in Strontiumhydroxyd überzuführen (was wegen der Benutzung des Hydroxyds in der Zuckerindustrie wichtig ist), kann man ihn

im Wasserdampf erhitzen. Auch geht er durch Erhitzen mit Kohle in Strontiumoxyd über: $SrCO_3 + C = SrO + 2CO$. Wasserdampf erleichtert die Reaktion: $SrCO_3 + C + H_2O = Sr(OH)_2 + 2CO$ (siehe oben).

Strontiumsulfat, $SrSO_4$, ist ein in Wasser sehr schwer lösliches weisses Salz, das in der Natur als Cölestin (so genannt von der häufig durch Verunreinigungen auftretenden blauen Farbe) vorkommt. Das Mineral krystallisiert in rhombischen Formen und ist isomorph mit Anhydrit. Aus wässerigen Lösungen erhält man Strontiumsulfat in Gestalt eines weissen Niederschlages, wenn die Ionen $Sr^{\cdot\cdot}$ und SO_4'' zusammentreffen. Die Löslichkeit des Salzes stellt es an die Grenze der analytischen Anwendbarkeit; man vermindert sie daher nötigenfalls durch Zusatz von Weingeist.

Um Strontiumsulfat in andere Salze überzuführen, reduziert man es durch Kohle zu Strontiumsulfid, $SrSO_4 + 4C = SrS + 4CO$; letzteres lässt sich leicht durch Säuren zersetzen. Soll Hydroxyd daraus hergestellt werden, so erhitzt man das Sulfid in einem Strome von Wasserdampf: $SrS + 2H_2O = Sr(OH)_2 + H_2S$. Auch kann man durch systematisches Krystallisieren aus wässeriger Lösung das Sulfid in krystallisierendes Hydroxyd und in Lösung bleibendes Sulfhydrid, wie beim Calcium, S. 532, zerlegen; aus der Lösung lässt sich durch Kochen Schwefelwasserstoff austreiben und so die Trennung fortsetzen.

Strontiumnitrat, $Sr(NO_3)_2$, ist ein wasserfrei krystallisierendes, leicht in Wasser lösliches Salz, welches in der Feuerwerkerei zur Herstellung von Rotfeuer gebraucht wird. Man vermischt es zu diesem Zweck mit Kaliumchlorat und einem verbrennlichen Stoff, Schwefel oder Kohle. Strontium hat die Eigenschaft, Flammen rot zu färben, und man kann es daran leicht erkennen, da die Färbung auch in der entleuchteten Gasflamme auftritt. Bei der spektralen Zerlegung dieses glänzenden Lichtes zeigt es sich ziemlich zusammengesetzt; am charakteristischsten ist eine scharfe blaue Linie.

Baryum, Ba, hat das Verbindungsgewicht 137·4 und kommt in der Natur in Gestalt seines Sulfats und Karbonats vor.

Das metallische Baryum ist von gelber Farbe, schmilzt bei Rotglut und wirkt auf Wasser lebhafter ein, als Strontium und Calcium. Es wiederholen sich also hier die gleichen Verhältnisse, wie in der Reihe der Alkalimetalle, dass sie um so stärker mit Sauerstoff und Sauerstoffverbindungen reagieren, je höher das Verbindungsgewicht ist.

Man stellt das metallische Baryum nach denselben Methoden her, welche beim Strontium angegeben sind. Irgendwelche Verwendung hat es noch nicht gefunden.

Baryum bildet nur das zweiwertige Ion $Ba^{\cdot\cdot}$, welches farblos ist und auf den Organismus giftig wirkt. Es lässt sich leicht durch den äusserst schwer löslichen Niederschlag erkennen, den es mit Sulfation SO_4'' giebt.

Baryumoxyd, BaO, gewinnt man als weisse, schwere, krystallinische Masse am leichtesten durch Zersetzung des Nitrats in der Hitze, wobei Stickstoffperoxyd und Sauerstoff entweicht und das Oxyd zurückbleibt: $2\,Ba(NO_3)_2 = 2\,BaO + 4\,NO_2 + O_2$. Baryumkarbonat verliert Kohlendioxyd erst bei so hoher Temperatur, dass es sich nicht zur Darstellung des Oxyds eignet.

Mit Wasser verbindet sich das Oxyd unter starker Erhitzung zum Baryumhydroxyd oder Baryt, $Ba(OH)_2$. Dieses ist in Wasser noch leichter löslich, als Strontiumhydroxyd und krystallisiert aus der in der Hitze gesättigten Lösung ähnlich dem Strontiumhydroxyd in grossen Krystallen mit $8\,H_2O$. Eine bei Zimmertemperatur gesättigte Lösung enthält 3·7 % Hydroxyd, ist also in Bezug auf Hydroxyl etwa $^1/_4$-normal (S. 194).

Baryt findet mancherlei Anwendungen. Man benutzt seine verdünnte Lösung zur massanalytischen Bestimmung von Säuren (S. 195); sie eignet sich besonders dazu, weil sie das Glas viel weniger angreift, als eine entsprechende Lösung von Kali oder Natron, und weil sie nie karbonathaltig werden kann, da Baryumkarbonat ein sehr schwer lösliches Salz ist, also bei seinem Entstehen sofort ausfällt. Dieser letzte Umstand ist wichtig, da die Gegenwart der Kohlensäure die Reaktionen der alkalimetrischen Indikatoren undeutlich macht und daher die Genauigkeit der Messung beeinträchtigt. Damit die aus der Luft zutretende Kohlensäure nicht den Gehalt der Lösung ändert, versieht man die Flasche und Bürette, welche für das Barytwasser dienen, mit Schutzröhren, die Natronkalk enthalten, und verbindet beide dauernd miteinander, wie Fig. 111 darstellt. Die Bürette wird gefüllt, indem man am Gummischlauch g saugt und den Quetschhahn b öffnet.

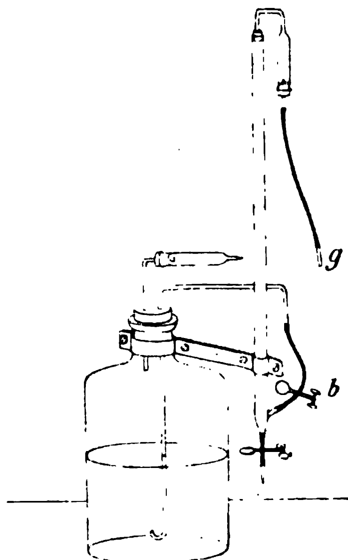


Fig. 111.

*Baryt dient ferner in der analytischen Chemie, wenn es sich darum handelt, eine starke Base anzuwenden, deren Überschuss man hernach bequem entfernen kann. So trennt man Magnesium von Kalium und Natrium, indem man die Sulfate herstellt und deren Lösung mit überschüssigem Baryt versetzt. Dadurch gehen alle drei Elemente in die Hydroxyde über; das des Magnesiums fällt aus, während die anderen nebst dem überschüssigen Baryt in Lösung bleiben. Wird

jetzt Kohlendioxyd eingeleitet, so fällt auch letzterer als Karbonat aus und nach dem Filtrieren hat man in der Lösung die Karbonate der beiden Alkalien. Der Niederschlag besteht aus Baryumsulfat, Baryumkarbonat und Magnesiumhydroxyd; er wird mit verdünnter Schwefelsäure behandelt, welche das letztere als Magnesiumsulfat löst, während alles Baryum in das Sulfat übergeht. Beide können leicht durch Filtration getrennt werden.

Auch für technische Zwecke kann man Baryt ähnlich verwenden. Es ist bereits erwähnt worden, dass man reines Kali oder Natron aus den Sulfaten mittels Baryt herstellen kann (S. 484).

Zur Herstellung des Baryts dient hauptsächlich Baryumsulfat, welches durch Kohle zu Sulfid reduziert und durch Wasserdampf in Hydroxyd übergeführt wird, vgl. die entsprechenden Vorgänge beim Strontium. Auch kann man der Lösung den Schwefel durch Kochen mit einem Metalloxyd, z. B. Kupferoxyd, entziehen: $BaS + CuO + H_2O = Ba(OH)_2 + CuS$.

Baryumsulfat, $BaSO_4$, kommt in der Natur ziemlich verbreitet als Schwerspat oder Baryt (der mineralogische Name Baryt bedeutet also etwas anderes, als der chemische Name Baryt) vor. Der deutsche wie der griechische Name rührt von der auffallenden Dichte her, welche diese Verbindung wie alle Baryumverbindungen zeigt; sie beträgt 4·5, während die meisten nichtmetallischen Mineralien etwa 2·5 haben.

Baryumsulfat krystallisiert in rhombischen Formen und ist mit Anhydrit und Cölestin isomorph. Es bildet sich überall, wo die Ionen $Ba^{\cdot\cdot}$ und SO_4'' zusammentreffen, und scheidet sich, da es sehr schwer löslich ist, alsbald als ein weisser schwerer Niederschlag aus. Die Anwendung der löslichen Baryumsalze, d. h. des Baryumions zur Erkennung und Bestimmung des Sulfations, die sich daraus ergiebt, ist bereits mehrfach erwähnt worden.

Da Schwefelsäure eine starke Säure ist, so wirken andere Säuren nicht erheblich lösend auf Baryumsulfat ein. Da ferner Baryum auf keine Weise in andere, zusammengesetztere Ionen übergehen kann, so giebt es auch kein Lösungsmittel, welches Baryumsulfat in wässerigen Flüssigkeiten auflösbar machte. Nur in einigen Stoffen, die nicht ionisierend wirken, kann man es auflösen, z. B. in konzentrierter Schwefelsäure. Sowie man aber durch Verdünnen mit Wasser die Ionen entstehen lässt, fällt das Baryumsulfat wieder heraus.

Wegen dieser chemischen Unangreifbarkeit dient der natürliche Schwerspat, in Platten geschnitten, zur Auskleidung von technischen Apparaten, in denen starke Säuren gehandhabt werden. Das künstlich hergestellte Baryumsulfat dient als weisse Anstreich- und Malerfarbe und heisst als solche Permanentweiss. Es wird hergestellt, indem man natürliches Baryumkarbonat in Salzsäure löst und die geklärte Flüssigkeit mit Schwefelsäure fällt. Es entsteht wieder Salzsäure, die zum Auflösen neuer Mengen Karbonat benutzt werden kann.

Um Baryumsulfat in andere Baryumverbindungen überzuführen, reduziert man es durch Kohle zu Baryumsulfid, das durch Säuren leicht unter Schwefelwasserstoffentwickelung zersetzt werden kann. Durch Schmelzen mit überschüssigem Alkalikarbonat verwandelt es sich in Baryumkarbonat; das gebildete Alkalisulfat lässt sich durch Auswaschen entfernen.

Baryumkarbonat, $BaCO_3$, kommt in der Natur als Witherit in rhombischen Krystallen vor, die mit Aragonit und Strontianit isomorph sind. Es dient als bequemes Ausgangsmaterial für die Gewinnung anderer Baryumsalze, indem man es mit Säuren zersetzt. Die Umwandlung in Oxyd durch Erhitzen ist nicht ausführbar, weil die Temperatur der messbaren Dissociation zu hoch liegt.

Durch Zusammenbringen der Ionen $Ba^{\cdot\cdot}$ und CO_3'' erhält man Baryumkarbonat als einen weissen, in fast allen Säuren leicht löslichen Niederschlag.

In der präparativen Chemie findet das reine Baryumkarbonat sehr ausgedehnte Verwendung für die Herstellung von Baryumsalzen der verschiedensten Säuren. Diese krystallisieren meist gut und lassen sich daher leicht von Beimischungen befreien. Ihre wichtigste Eigenschaft ist indessen, dass sie sich zur Herstellung der freien Säuren im Zustande wässeriger Lösungen eignen, da sie alle durch Schwefelsäure unter Fällung von Baryumsulfat zersetzt werden, worauf die fragliche Säure im freien Zustande in der Lösung übrig bleibt. An früherer Stelle (z. B. S. 220) sind Beispiele dieses Verfahrens gegeben worden.

Baryumchlorid, $BaCl_2$, wird durch Auflösen von Witherit oder Baryumsulfid (aus Sulfat und Kohle) in Salzsäure erhalten und krystallisiert aus der eingedampften Lösung in glänzenden schweren Krystallen mit $2H_2O$, die erst bei ziemlich hoher Temperatur wasserfrei werden. Ungleich den Chlorverbindungen der anderen Metalle dieser Gruppe verliert das Chlorbaryum beim Entwässern nicht Chlorwasserstoff und behält seine neutrale Reaktion.

Chlorbaryum dient im Laboratorium als Reagens zur Erkennung und Bestimmung des Sulfations.

Baryumnitrat, $Ba(NO_3)_2$, ist ein in Wasser nicht reichlich lösliches Salz, dessen man sich an Stelle des Chlorbaryums in der analytischen Chemie bedient, wenn man kein Chlorion in die Lösung bringen will. Setzt man zu einer gesättigten Lösung des Salzes freie Salpetersäure, so fällt bald ein krystallinischer Niederschlag von Baryumnitrat aus. Das gleiche geschieht, wenn man Salpetersäure zur Lösung eines anderen Baryumsalzes setzt.

Diese Reaktion ist nicht dem Baryumnitrat besonders eigen, sondern beruht auf der Vermehrung des Nitrations durch die Salpetersäure und die entsprechende Überschreitung des Löslichkeitsprodukts (S. 451), doch tritt sie beim Baryumnitrat besonders deutlich in die Erscheinung, weil dies Salz unter den als löslich bezeichneten an der Grenze steht (100 Teile

Wasser lösen bei 18° etwa 9 Teile des Salzes) und daher sein Löslichkeitsprodukt leicht überschritten wird. Der Anfänger wird zuweilen durch den Niederschlag getäuscht, indem er ihn für Baryumsulfat hält; die deutlich krystallinische Beschaffenheit und die Löslichkeit in reinem Wasser nach dem Abgiessen der Mutterlauge sind indessen genügende Unterschiede.

Baryumnitrat findet in der Feuerwerkerei Verwendung für die Herstellung grünen Feuers. Die grüne Flammenfärbung tritt auch in der nichtleuchtenden Gasflamme ein, namentlich wenn man die baryumhaltige Probe mit Salzsäure befeuchtet, und löst sich bei der spektralen Beobachtung in ein ziemlich mannigfaltiges Spektrum auf, das durch eine scharfe gelbgrüne und eine etwas weniger helle, aber gleichfalls scharfe grünblaue Linie neben mehreren breiten Banden gekennzeichnet ist.

Baryumperoxyd, BaO_2, erhält man als ein weisses Pulver, wenn man Baryumoxyd bei einer zwischen 450° und 550° liegenden Temperatur einem Sauerstoffstrome aussetzt. Bei höherer Temperatur verliert es wieder Sauerstoff und das Gleichgewicht zwischen dem festen Oxyd und Peroxyd und dem gasförmigen Sauerstoff wird durch ganz dieselben Gesetze geregelt, wie die Dissociation des Calciumkarbonats (S. 523).

Baryumperoxyd ist wichtig als bequemstes Ausgangsmaterial zur Herstellung von Wasserstoffperoxyd (S. 160). Zu diesem Zwecke wird es mit einer verdünnten Säure behandelt, wobei die Reaktion $BaO_2 + 2H^{\cdot} = Ba^{\cdot\cdot} + H_2O_2$ eintritt. Das Anion der Säure bildet das entsprechende Baryumsalz, also z. B. $BaO_2 + 2HCl = BaCl_2 + H_2O_2$.

* Es ist scheinbar am zweckmässigsten, diese Reaktion mit Schwefelsäure auszuführen, da das Baryumsulfat sich als praktisch unlöslich abscheiden und eine reine Lösung von Wasserstoffperoxyd hinterlassen würde. Doch ist dies nicht ausführbar, da Schwefelsäure das wasserfreie Peroxyd kaum angreift. Sehr leicht geschieht dies aber durch Salzsäure, und man verfährt so, dass man eine gewisse Menge Salzsäure mit Peroxyd sättigt, das Baryumion durch Schwefelsäure ausfällt, die salzsäurehaltig gewordene Lösung auf neue Mengen Peroxyd einwirken lässt und so abwechselnd weiter verfährt, bis sich genug Wasserstoffperoxyd in der Lösung angehäuft hat. Dann wird das Chlorion durch Zusatz von Silbersulfat und das hierdurch hineingebrachte Sulfation durch Baryt entfernt.

* Ein anderer Weg besteht darin, dass man die salzsaure Lösung zuerst durch eine geringe Menge Barytwasser von den verunreinigenden Metalloxyden befreit und die abfiltrierte Flüssigkeit mit Baryt fällt. Dann scheidet sich wieder Baryumperoxyd aus, aber in Gestalt eines krystallinischen Hydrats, das durch Schwefelsäure leicht zersetzt werden kann. Man befreit das Hydrat durch Auswaschen von dem vorhandenen Chlorbaryum und bewahrt es feucht zur Verwendung auf, da es nach dem Trocknen wieder schwerer zersetzlich wird.

Die Zusammensetzung des Hydrats ist $BaO_2 . 8H_2O$.

Beryllium. Dieselbe Stelle wie das Lithium unter den Alkalimetallen nimmt das Beryllium unter den Erdalkalimetallen ein. Es hat das kleinste Verbindungsgewicht und die geringste Ähnlichkeit mit den anderen Elementen der Gruppe. Seine Eigenschaften zeigen ein deutliches Hinüberneigen zur nächsten Gruppe, der der Erden. Das Verbindungsgewicht des Berylliums beträgt 9·1.

Metallisches Beryllium lässt sich durch Elektrolyse, durch Reduktion seines Oxyds mit Magnesium, des Chlorids durch Natrium und auf andere Weise darstellen. Es ist ein weisses Metall, das gegen feuchte Luft noch beständiger ist, als Magnesium und das Wasser, auch in der Hitze nur langsam zersetzt. Durch verdünnte Säuren wird es unter Wasserstoffentwickelung leicht gelöst, indem es in den Ionenzustand übergeht.

Das Beryllium bildet ausser den typischen zweiwertigen Ionen $Be^{\cdot\cdot}$ noch andere, sauerstoffhaltige Ionen, von denen später die Rede sein wird. Es ist von den bisher betrachteten Metallen das erste, das verschiedene Ionen zu bilden fähig ist.

Das Berylliumion $Be^{\cdot\cdot}$ ist farblos und zeichnet sich durch einen auffallend süssen Geschmack aus. Dieser hat dem Element vorübergehend den Namen Glucinium verschafft (der noch jetzt zuweilen im Französischen und Englischen gebraucht wird); der Name Beryllium ist von dem seiner wichtigsten natürlich vorkommenden Verbindung, des Berylls, eines aluminiumhaltigen Silikats, abgeleitet.

Berylliumion bildet verschiedene Salze, unter denen das Chlorid, $BeCl_2$, und das Sulfat, $BeSO_4$, die bekanntesten sind. Sie sind beide in Wasser löslich und die Lösungen reagieren sauer. Dies rührt von einer beginnenden Hydrolyse her, da das Berylliumhydroxyd eine schwache Base ist.

Berylliumhydroxyd, $Be(OH)_2$, wird als ein weisser, schleimiger Niederschlag beim Zusammenbringen von Berylliumion und Hydroxylion erhalten, der in Wasser nicht messbar löslich ist und keine basische Reaktion zeigt. In Säuren löst er sich unter Bildung von Berylliumsalzen auf, beim Erhitzen geht er in Berylliumoxyd, ein weisses Pulver, über.

Berylliumhydroxyd löst sich in Kali- oder Natronlösung auf. Da diese Basen wegen ihres Gehaltes an Hydroxyl die Löslichkeit des Berylliumhydroxyds nach bekannten Prinzipien vermindern sollten, so bedarf dieser Widerspruch einer Erklärung. Diese liegt darin, dass sich die Verbindung BeO_2H_2 durch Abspaltung von Wasserstoffion auch wie eine sehr schwache Säure verhalten kann. Sie giebt demgemäss die beiden Ionen $HBeO_2'$ und BeO_2'' (ähnlich, wie die Kohlensäure die Ionen HCO_3' und CO_3'' giebt), und diese, nicht das Berylliumion $Be^{\cdot\cdot}$, sind in der fraglichen Lösung enthalten. Ebenso erhält man die Verbindung durch Schmelzen von Berylliumhydroxyd mit Natron und Auflösen der Schmelze in Wasser.

Lässt man diese alkalische Lösung lange stehen oder erhitzt sie zum Sieden, so verliert sie fast alles Berylliumhydroxyd, welches sich ausscheidet. Hier entsteht wieder die Frage, wodurch das chemische Gleichgewicht, das vorher bestanden hatte, nun gestört wird, da doch kein neuer Stoff hinzugekommen ist. Die Antwort ist dahin zu geben, dass das ausgeschiedene Berylliumhydroxyd eine andere, und zwar beständigere und weniger lösliche Form des Hydroxyds darstellt, als die frisch gefällte, die in Alkalien löslich ist. Es ist mit anderen Worten die frische Lösung in Bezug auf die neue Form des Hydroxyds übersättigt und kann sich deshalb nicht halten, wenn diese Form zugegen ist. Da die neue Form in den frisch hergestellten Lösungen nicht vorhanden ist, so kann die Ausscheidung erst beginnen, nachdem sich die ersten Spuren davon gebildet haben. Dies geschieht langsam bei Zimmertemperatur, schnell in der Wärme.

Zusammenstellung. Die Eigenschaften der entsprechenden Verbindungen der Elemente der zweiten Gruppe ändern sich gleichartig im Sinne der Veränderung des Verbindungsgewichtes, so dass sich eine bequeme Einprägung der vorhandenen Verhältnisse erzielen lässt, wenn man sich den Sinn dieser Veränderlichkeit veranschaulicht. In der nachstehenden Tabelle sind die betrachteten Eigenschaften angegeben, und die zugefügten Pfeile deuten an, ob deren Werte mit steigendem Verbindungsgewicht zunehmen (→) oder abnehmen (←).

Eigenschaften der Erdalkalimetalle und ihrer Verbindungen.

Verbindungsgewicht	→
Reaktionsfähigkeit des Metalls	→
Dichte der Elemente und der entsprechenden Verbindungen	→
Basische Eigenschaften der Hydroxyde	→
Löslichkeit der Hydroxyde	→
Löslichkeit der Halogenverbindungen und Nitrate	←
Löslichkeit der Sulfate	←

Sechsundzwanzigstes Kapitel.

Aluminium und die anderen Erdmetalle.

Allgemeines. Die Gruppe der Erdmetalle, zu der wir uns nun wenden, ist dadurch gekennzeichnet, dass ihre Elemente dreiwertige Kationen bilden. Der Parallelismus, wie er zwischen den Elementen der ersten und zweiten Gruppe in Bezug auf die Verbindungsgewichte und den allgemeinen Charakter besteht, findet sich auch hier wieder, doch mit einem wesentlichen Unterschiede. Unter den Elementen der dritten Gruppe giebt es nur ein einziges, welches auf der Erdoberfläche häufig

und zwar sehr häufig anzutreffen ist. Alle anderen Elemente sind äusserst selten und daher in ihren Eigenschaften und Verbindungen verhältnismässig wenig bekannt.

Die schon an einzelnen Gliedern der zweiten Gruppe auftretende Abschwächung der Reaktionsfähigkeit gegen Sauerstoff und Wasser findet sich hier noch gesteigert, derart, dass das wichtigste Element der dritten Gruppe, das Aluminium, gegenwärtig als technisch angewandtes Metall eine ziemlich grosse Rolle spielt. Gleichzeitig sind die basischen Eigenschaften der Hydroxyde, deren Abschwächung in der zweiten Gruppe gleichfalls bereits angedeutet war, derart gering geworden, dass hier keine starke Base mehr vorhanden ist. Wie früher sind es namentlich die Elemente mit kleinem Verbindungsgewichte, an denen sich dies geltend macht; das erste Element, das wir zu dieser Gruppe rechnen müssen, das Bor, hat in dieser Beziehung den Umschlag bereits ganz vollzogen, indem es den Metallcharakter eingebüsst hat und ein saures Hydroxyd, die Borsäure, bildet (S. 437).

Die hierher gehörigen Elemente sind nebst ihren Verbindungsgewichten:

Bor (11·0), Aluminium (27·1), Scandium (44·1), Yttrium (89), Lanthan u. s. w. (138), Ytterbium (173). Hierzu ist folgendes zu bemerken.

Während die Verbindungsgewichte von Bor bis Lanthan denen vom Lithium bis Cäsium und Beryllium bis Baryum entsprechen, ist hier noch ein höheres Glied, Ytterbium, mit dem Verbindungsgewicht 173, vorhanden, für welches die beiden ersten Gruppen keine Vertreter haben. Man darf vermuten, dass solche zwar vorhanden, aber noch nicht entdeckt sind.

Ferner ist nach Lanthan ein u. s. w. gesetzt. Dies bedeutet, dass an dieser Stelle nicht nur ein einzelnes Element vorhanden ist, sondern eine ganze Anzahl von Elementen, die einander sehr nahe stehen, und deshalb alle nahezu gleichen Anspruch auf die betreffende Stelle haben. Dieses Auftreten zahlreicher Elemente mit kleinen Unterschieden gemahnt an das Auftreten der zahlreichen kleinen Planetoïden an der Stelle des Sonnensystems, an welcher man nach der Analogie einen grossen Planeten erwartet hätte.

Aluminium. Von allen Leichtmetallen ist das Aluminium auf der Erdoberfläche das verbreitetste. Es bildet einen Bestandteil fast aller krystallinischen Silikatgesteine, und von den sekundären Bildungen sind die Thon- und Schieferformationen aus Aluminiumsilikat gebildet. Die Kenntnis der Verbindungen dieses Metalls geht daher so weit zurück, als überhaupt chemische Kenntnisse nachgewiesen werden können.

Dass in der Thonerde ein Metall enthalten sein müsse, wurde seit der Entdeckung der Alkalimetalle als unzweifelhaft angenommen. Metallisches Aluminium hat indessen erst Wöhler durch Einwirkung von Natrium auf das Chlorid hergestellt. Die elektrolytische Abscheidung des Metalls aus seinen Verbindungen lehrte Bunsen (1854).

Der Name Aluminium rührt von Alumen, Alaun, her; in diesem lange bekannten Salz ist Aluminium enthalten.

Aluminium wird gegenwärtig in sehr grossem Massstabe aus seinem Oxyd durch Elektrolyse hergestellt. Das Oxyd wird durch die Hitze geschmolzen, welche der elektrische Strom bei seinem Durchgange durch die Masse entwickelt, das Aluminium geht zur Kathode, und der an der aus Kohle bestehenden Anode sich ausscheidende Sauerstoff verbindet sich mit der Kohle zu Kohlenoxyd. Zur Erleichterung der Schmelzung enthält das Bad wohl auch andere Verbindungen des Aluminiums, z. B. Kryolith (s. u.); da der Sauerstoff leichter abgeschieden wird, als Fluor (der entsprechende andere Bestandteil des Kryoliths), so ändert dies die chemische Reaktion nicht, und zum Ersatz des verbrauchten Materials braucht nur Aluminiumoxyd nachgeschüttet zu werden.

Metallisches Aluminium ist ein weisses, etwas bläuliches Metall, das sich an der Luft ziemlich unverändert hält. Dies rührt daher, dass es sich schnell mit einer unsichtbaren dünnen und festhaftenden Schicht von Aluminiumoxyd überzieht, welche das darunter liegende Metall wie ein Firnis schützt. Es schmilzt bei 700° und lässt sich sowohl giessen, wie auch durch mechanische Bearbeitung in beliebige Gestalt bringen, da es nicht hart und sehr dehnbar ist. So kann man dünnen Draht und sehr dünne Blätter, ähnlich dem Blattgold oder Blattsilber, herstellen; letztere finden zu „Versilberung" viele Anwendung, da sie nicht durch schwefelhaltige Gase schwarz werden. Die Wärme und Elektrizität leitet Aluminium gut.

Wegen seiner Leichtigkeit (Dichte 2·7), seines silberartigen Glanzes und seiner Haltbarkeit an der Luft ist Aluminium, namentlich seitdem es durch Elektrolyse wohlfeil geworden ist, vielfach zu Gebrauchsgegenständen in Anwendung gekommen, doch scheint es sich bisher noch nicht recht eingebürgert zu haben. Dies mag damit zusammenhängen, dass es zwar reinem Wasser gegenüber widerstandsfähig ist, aber von Salzlösungen aller Art ziemlich stark angegriffen wird. Auch erfolgt die Oxydation des Aluminiums gewöhnlich an einzelnen Stellen, so dass das Stück an solchen Orten Löcher bekommt, die nur schwer ausgebessert werden können.

* Wird Aluminium mit Quecksilber legiert, so nimmt es scheinbar ganz andere Eigenschaften an. Man amalgamiert es, wenn man ein Quecksilbersalz, z. B. Quecksilberchlorid, auf der Oberfläche des Metalls mit einigem Druck verreibt. Die Stellen, die anfangs vom Quecksilber glänzend waren, werden alsbald matt, und fast mit sichtbarer Geschwindigkeit erheben sich an ihnen moosartige Ausblühungen von Aluminiumhydroxyd, indem das Aluminium sich oxydiert. Die Erscheinung erklärt sich daraus, dass das Metall an den amalgamierten Stellen den schützenden Oxydüberzug zwar ausbildet, dass aber wegen der flüssigen Beschaffenheit dieser Stellen der Überzug nicht zusammenhängend bleibt und die Oxydation daher ihren Fortgang nimmt. Es findet also keines-

wegs eine Steigerung der chemischen Aktivität des Aluminiums durch das Quecksilber statt (was theoretisch nicht möglich ist), sondern die wirkliche chemische Aktivität des Aluminiums kann sich nur ungehindert entfalten.

* Man benutzt das amalgamierte Aluminium als Reduktionsmittel. Gebrauchsgegenstände aus Aluminium muss man wegen dieses Verhaltens sorgfältig gegen Quecksilber schützen.

Während Aluminium in Massen auch bei höheren Temperaturen durch den Sauerstoff nur oberflächlich und unmerklich angegriffen wird, erfährt das feinverteilte Metall in der Glühhitze eine schnelle Verbrennung von grossem Glanze. Man kann dies zur Anschauung bringen, wenn man Blattaluminium in die Flamme hält, oder fein verteiltes Metall, wie es als Aluminiumbronze benutzt wird, durch eine Flamme bläst. Doch entzündet es sich schwerer als Magnesium.

In verdünnter Salz- und Schwefelsäure löst sich Aluminium unter heftiger Wasserstoffentwickelung auf. In Salpetersäure wird es leicht passiv, d. h. es überzieht sich mit einer durch die Säure nicht angreifbaren Schicht und bleibt dann unverändert. Ferner löst sich Aluminium auch leicht unter Wasserstoffentwickelung in Kali- oder Natronlösung. Dies beruht auf der Bildung eines sauerstoffhaltigen Anions aus dem Aluminium; hierauf wird später eingegangen werden. Auch Salzlösungen, namentlich solche von Ammoniaksalzen, lösen das Metall ziemlich leicht.

Mit verschiedenen Metallen mischt sich Aluminium zu Legierungen, die zum Teil technisch wertvoll sind. Sie werden bei den betreffenden Metallen erwähnt werden. An dieser Stelle sei nur berichtet, dass aus Aluminium und Magnesium eine Legierung (Magnalium) hergestellt worden ist, welche technisch wertvolle Eigenschaften haben und an der Luft beständig sein soll.

Aluminiumion. Aluminium bildet ein einziges elementares Ion, welches dreiwertig ist, $Al^{\cdot\cdot\cdot}$; ausserdem kann es als Bestandteil in zusammengesetzte Ionen eintreten.

Aluminiumion ist farblos und bildet zum grossen Teile lösliche Salze. Diese haben einen zusammenziehenden Geschmack, üben aber sonst keine erheblichen physiologischen Wirkungen aus. Da Aluminiumhydroxyd eine schwache Base ist, so sind die Salze des Aluminiumions in wässeriger Lösung alle merklich hydrolytisch gespalten und reagieren deshalb sauer. Bei den Salzen der starken Säuren ist diese Hydrolyse gering; bei denen schwacher Säuren nimmt sie dagegen erhebliche Beträge an, besonders in der Hitze.

In den natürlichen Gewässern kommt Aluminiumion im Gegensatz zu den Ionen der anderen häufigeren Leichtmetalle nicht in messbarer Menge vor. Es wird aus den Gesteinen als Aluminiumsilikat, eine äusserst schwer lösliche Verbindung, abgeschieden, und ist in dieser Gestalt (S. 432) in der Natur verbreitet.

Aluminiumhydroxyd. Aus den Lösungen der Aluminiumsalze fällt auf Zusatz einer löslichen Base Aluminiumhydroxyd, $Al(OH)_3$, als ein gallertartiger, ungefärbter Niederschlag aus, der an der Luft Wasser verliert und in der Glühhitze in Aluminiumoxyd, Al_2O_3, nach der Formel $2\,Al(OH)_3 = Al_2O_3 + 3\,H_2O$ übergeht.

Aluminiumhydroxyd ist in Wasser praktisch unlöslich und ist eine sehr schwache Base. Da es drei Hydroxyle enthält, so kann es drei Arten von Salzen bilden, in denen je ein, zwei oder alle drei Hydroxyle durch Anionen ersetzt sind. Salze, in denen noch unersetztes Hydroxyl vorhanden ist, heissen basische Salze, entsprechend den sauren Salzen, die noch unersetzten Säurewasserstoff enthalten. Doch sind im allgemeinen die basischen Salze viel weniger gut gekennzeichnet, als die sauren; während die letzteren meist gut krystallisieren und daher leicht in reinem Zustande dargestellt werden können, ist bei den basischen Salzen die amorphe Form und damit die Schwierigkeit der Reindarstellung vorherrschend. Sie werden daher auch in der Folge meist nicht besonders beschrieben werden.

Wegen der geringen Entwickelung der basischen Eigenschaften beim Aluminiumhydroxyd und seiner äusserst kleinen Löslichkeit wird es schon durch sehr schwache lösliche Basen, wie z. B. durch Ammoniak, auch bei Gegenwart von Ammoniaksalzen gefällt. Dies ist ein Unterschied gegen die Hydroxyde der Erdalkalimetalle und dient daher zur Trennung des Aluminiums von diesen, insbesondere dem Magnesium.

Durch Kali oder Natron wird natürlich gleichfalls Aluminiumhydroxyd aus seinen Salzlösungen gefällt. In einem Überschuss dieser Stoffe löst es sich aber wieder leicht auf und bildet klare, stark basisch reagierende Lösungen. Dies rührt daher, dass das Aluminiumhydroxyd auch als Säure wirken kann, indem es Wasserstoff aus seinen Hydroxylen abspaltet (s. w. u.).

Diese Fähigkeit des Aluminiumhydroxyds, als Säure zu wirken, bedingt, dass sich das metallische Aluminium leicht unter Wasserstoffentwickelung in Kali- oder Natronlauge auflöst (S. 559). Stellt man gleichzeitig eine solche Lösung und eine von Aluminium in Salzsäure her und vermischt beide Lösungen, so fällen sie sich gegenseitig, indem Chlornatrium in Lösung bleibt. Der Vorgang wird durch die Gleichung $Na_3AlO_3 + AlCl_3 + 3\,H_2O = 3\,NaCl + 2\,Al(OH)_3$ dargestellt. Unter Berücksichtigung der Ionen, welche reagieren, ist er zu schreiben: $AlO_3''' + Al''' + 3\,H_2O = 2\,Al(OH)_3$.

Aluminiumhydroxyd kann durch Wasserverlust verschiedene Anhydride geben, die sich zu einander ganz wie die Anhydride der Phosphorsäure verhalten. Indem aus zwei Verbindungsgewichten des Hydroxyds ein, zwei oder drei Verbindungsgewichte Wasser austreten, erhält man ausser $Al(OH)_3$ noch $Al_2O_5H_4$, AlO_2H und endlich Al_2O_3.

Alle diese Verbindungen kommen in der Natur vor; das normale Hydroxyd $Al(OH)_3$ ist der Hydrargillit, $Al_2O_5H_4$ ist (gewöhnlich mit

anderen Stoffen stark verunreinigt) der Bauxit, AlO_2H der Diaspor und Al_2O_3 endlich der Korund.

Bauxit ist wichtig als Ausgangsmaterial für die Gewinnung von metallischem Aluminium (S. 558). Korund ist durch seine ausserordentliche Härte, die der des Diamants nahe kommt, ein technisch bedeutendes Mineral. Es krystallisiert in Rhomboëdern. In seinen feinkörnigen Varietäten, die Schmirgel heissen, dient es als Schleifmittel für Glas, Stahl und andere harte Stoffe. Durchsichtiger Korund, der durch Beimischungen blau gefärbt erscheint, ist als Edelstein unter dem Namen Saphir geschätzt; eine rote Form, die ihre Farbe einem kleinen Chromgehalt verdankt, heisst Rubin und ist gleichfalls ein wertvoller Edelstein. Kleine und weniger schön gefärbte Rubine dienen als Achsenlager in Uhren und anderen Messinstrumenten, wo es sich um Bewegung unter möglichst geringer Reibung handelt. Korund ist in allen seinen Formen sehr unzugänglich gegen chemische Einflüsse und lässt sich nur schwierig durch Schmelzen mit Ätzalkalien oder sauren Sulfaten aufschliessen, d. h. in lösliche Formen bringen.

Aluminate. Die Verbindungen, in denen das Aluminiumhydroxyd als Säure auftritt, heissen Aluminate. Da das Aluminiumhydroxyd drei Verbindungsgewichte Wasserstoff enthält, so ist es als eine dreibasische Säure anzusehen; da es aber eine sehr schwache Säure ist, so sind die normalen Verbindungen, in denen alle drei Wasserstoffe ersetzt sind, nicht leicht herzustellen und zerfallen in wässeriger Lösung mehr oder weniger weitgehend durch Hydrolyse.

* Ein Stoff, der gleichzeitig als Säure und als Base zu wirken vermag, kann nur eine schwache Säure und Base sein. Denn die Säurewirkung bedingt die Anwesenheit von Wasserstoffion; die Basenwirkung die von Hydroxylion. Gleichzeitig können beide Arten Ionen aber nicht in grösserer Konzentration nebeneinander bestehen, da sie sich zu Wasser verbinden müssen, das nur sehr wenig dissociiert ist. Wenn also eine Säure stark ist, d. h. viel Wasserstoffion abspaltet, so kann sie sicher nicht viel Hydroxyl abspalten, sondern nur äusserst geringe Mengen, deren Betrag durch das chemische Gleichgewicht der beiden Ionen im Wasser begrenzt ist. Gleiches gilt für schwache Basen.

Die wässerigen Lösungen der Aluminate enthalten ähnlich wie bei der Phosphorsäure drei verschiedene Anionen, nämlich das einwertige H_2AlO_3', das zweiwertige $HAlO_3''$ und das dreiwertige AlO_3'''. Da es sich um eine schwache Säure handelt, so wird das erste, einwertige Ion das überwiegende sein.

Von den Aluminaten sind namentlich die Natriumverbindungen bekannt, die den drei möglichen Typen: NaH_2AlO_3, Na_2HAlO_3 und Na_3AlO_3 entsprechen. Es sind in Wasser lösliche, schlecht krystallisierende Stoffe, deren Lösungen stark alkalisch reagieren und sehr unbeständig sind. Bewahrt man nämlich solche Lösungen, namentlich vom ersten und zweiten Typus einige Zeit auf, so verlieren sie einen grossen Teil

ihres Thonerdegehaltes, der sich als eine krystallinische Ausscheidung am Boden des Gefässes wiederfindet. Dies ist durch die gleichen Ursachen bedingt, wie die ähnliche Erscheinung bei der Beryllerde (S. 556): die auskrystallisierende Thonerde ist eine beständigere Form, als die amorphe gallertartige, und daher sind Lösungen, welche in Bezug auf diese gesättigt sind, in Bezug auf jene übersättigt. Sowie demnach die ersten Krystalle der beständigeren Form entstanden sind, geht die Ausscheidung an und hört erst auf, nachdem das neue Gleichgewicht erreicht ist.

Im Ammoniak ist die Thonerde nicht löslich, weil dessen basische Eigenschaften zu schwach sind. Das heisst, wenn man Ammoniumion und Alumination zusammenbringt, so gehen sie in die nicht dissociierten Verbindungen Ammoniak und Thonerde über, wie die Gleichung $H_2AlO_3' + NH_4^{\cdot} = Al(OH)_3 + NH_3$ zeigt. Man macht hiervon eine analytische Anwendung. Wenn es sich darum handelt, aus einem Aluminat die Thonerde zu fällen, so kann man zwar dazu eine Säure benutzen; ein Überschuss der Säure löst aber die Thonerde wieder auf, und so ist es schwer, eine genaue Trennung zu bewirken. Setzt man aber zu der Lösung eines Aluminats ein Ammoniumsalz, so findet die oben angegebene Reaktion statt und die Thonerde fällt vollständig aus, ohne dass ein Überschuss des Ammoniumsalzes eine lösende Wirkung ausübt.

Auch die anderen Leichtmetalle bilden Aluminate. Von Interesse ist unter diesen der natürlich vorkommende Spinell, des als das Anhydrid des Monomagnesiumaluminats $MgH_4Al_2O_6$ angesehen werden kann, denn er hat die Zusammensetzung $MgAl_2O_4$ und es ist $MgH_4Al_2O_6 - 2H_2O = MgAl_2O_4$.

Spinell krystallisiert im regulären System, gewöhnlich in Rhombendodekaëdern und ist der Typus einer grösseren Reihe entsprechender isomorpher Verbindungen, die aus gleichen Verbindungsgewichten der Oxyde eines zweiwertigen und eines dreiwertigen Metalls zusammengesetzt sind. Denn die Formel des Spinells kann man auch schreiben $MgO + Al_2O_3$.

Da an Stelle des Magnesiums Eisen, Mangan, Zink, Kupfer u. s. w., an Stelle des Aluminiums Chrom, Eisen, Magan u. a. stehen kann, so giebt es eine grosse Zahl verschiedener Verbindungen vom Spinelltypus, die zum Teil später erwähnt werden sollen.

Aluminiumchlorid. Die Verbindung $AlCl_3$ entsteht, wenn man metallisches Aluminium in einem Strome von Chlorwasserstoff erwärmt. Es wird Wasserstoff in Freiheit gesetzt und eine weisse Krystallmasse von Aluminiumchlorid sublimiert leicht in die kälteren Teile des Apparates. Früher, als metallisches Aluminium noch nicht ein wohlfeiler Stoff war, stellte man das Chlorid durch Erhitzen eines Gemisches von Aluminiumoxyd und Kohle im Chlorstrome dar. Der Vorgang wird durch die Gleichung $Al_2O_3 + 3Cl_2 + 3C = 2AlCl_3 + 3CO$ ausgedrückt.

Chloraluminium siedet bei etwa 183°. Der Schmelzpunkt liegt etwas höher, bei 193°, und deshalb geht es beim Erhitzen unter gewöhnlichem Druck aus dem festen Zustande unmittelbar in den dampfförmigen über.

Erhitzt man es in einem geschlossenen Gefässe, so dass der Siedepunkt erhöht wird, so kann man es auch schmelzen.

* Chloraluminium dient in der organischen Chemie für zahlreiche Darstellungen, die darauf beruhen, dass Gemenge aus einer Chlorverbindung und einer Wasserstoffverbindung bei Gegenwart von Chloraluminium Chlorwasserstoff abspalten, wobei die Reste zu einer neuen Verbindung zusammentreten. Man nennt einen solchen Vorgang in der organischen Chemie Synthese (im engeren Sinne) und das Chloraluminium hat für solche Zwecke eine besondere Bedeutung.

An der Luft raucht Chloraluminium und mit Wasser reagiert es unter sehr bedeutender Wärmeentwickelung. Aus der wässerigen Lösung kann man wasserfreies Chloraluminium nicht wieder erhalten; aus der stark eingeengten Lösung krystallisiert ein Salz mit $2 H_2O$, das beim Erhitzen vollständig in entweichenden Chlorwasserstoff und zurückbleibendes Aluminiumoxyd zerfällt: $2 AlCl_3 + 3 H_2O = Al_2O_3 + 6 HCl$.

Mit anderen Chloriden tritt Aluminiumchlorid leicht zu Doppelsalzen zusammen, so insbesondere mit Chlorkalium und Chlornatrium. Diese Verbindungen krystallisieren gut und in ihnen hat das Aluminiumchlorid seine Flüchtigkeit verloren. Die Natriumverbindung schmilzt äusserst leicht und hat früher als Ausgangsmaterial zur Gewinnung von metallischem Aluminium gedient.

Am Aluminiumchlorid ist wegen seiner leichten Flüchtigkeit schon früh das Normalgewicht bestimmt und in Übereinstimmung mit gewissen theoretischen Annahmen der Formel Al_2Cl_6 entsprechend gefunden worden. Später wurden jene theoretischen Anschauungen zweifelhaft und eine eingehende Untersuchung ergab, dass zwar in der Nähe des Siedepunktes Dampfdichten beobachtet werden, welche dieser Formel sich nähern (wenn sie auch immer zu klein bleiben), dass aber die Werte mit steigender Temperatur schnell abnehmen und zwischen 450° und 760° konstant der Formel $AlCl_3$ entsprechen.

Aluminiumbromid und **Aluminiumjodid** sind dem Chlorid sehr ähnlich, doch weniger flüchtig. Sie entstehen leicht aus den Elementen und finden in der organischen Chemie eine ähnliche Verwendung, wie das Chlorid.

Aluminiumfluorid, $AlFl_3$, wird aus Aluminium und Fluorwasserstoff, auch aus Aluminiumoxyd und Fluorwasserstoff in der Rotglut erhalten und ist sehr viel weniger flüchtig als die anderen Halogenverbindungen des Aluminiums. Es stellt kleine, glänzende Krystalle dar, die sich gegen Wasser gleichgültig verhalten und sich auch kaum darin lösen. Behandelt man Thonerde mit wässeriger Flusssäure, so löst sie sich ziemlich reichlich auf. Die Lösung ist aber in Bezug auf die eben erwähnte schwerlösliche Form des Aluminiumfluorids stark übersättigt und scheidet dieses langsam freiwillig aus.

In Fluorwasserstoffsäure ist das Aluminiumfluorid löslich und bildet damit die Aluminiumfluorwasserstoffsäure, H_3AlFl_6, deren Natriumsalz in

Wasser sehr schwer löslich ist. Es kommt in Grönland in grossen Mengen vor; als Mineral heisst diese Verbindung Na_3AlF_6 Kryolith.

Kryolith dient zur Gewinnung von Soda neben reiner Thonerde. Zu diesem Zwecke wird er mit Kalkmilch erhitzt oder mit Kalk geschmolzen, wobei Calciumfluorid und Natriumaluminat gebildet wird: letzteres geht in Lösung oder kann durch Wasser ausgezogen werden: $Na_3AlFl_6 + 3CaO = 3CaFl_2 + Na_3AlO_3$. Die wässerige Lösung wird durch eingeleitetes Kohlendioxyd zersetzt, wobei Natriumkarbonat gebildet und Aluminiumhydroxyd gefällt wird: $2Na_3AlO_3 + 3CO_2 + 3H_2O = 3Na_2CO_3 + 2Al(OH)_3$.

Aluminiumsulfat. Von allen Salzen des Aluminiums ist das Sulfat das am meisten angewendete, und es wird deshalb in grossem Massstabe hergestellt. Man gewinnt es durch Erhitzen von Thonerde mit Schwefelsäure; die entstandene Lösung erstarrt bei passender Konzentration zu undeutlich krystallisierten Massen von der Formel $Al_2(SO_4)_3 + 18H_2O$. Auch durch Erhitzen von Aluminiumsilikat mit Schwefelsäure, wobei Kieselsäure abgeschieden wird, kann das Sulfat dargestellt werden. Ein reines Salz gewinnt man aus dem käuflichen, wenn man seine konzentrierte Lösung mit Weingeist fällt. Es scheidet sich dann zuerst eine ölige Flüssigkeit aus, die eine übersättigte Lösung von Aluminiumsulfat in Wasser (mit sehr wenig Weingeist) ist; diese erstarrt bald zu glänzenden Schüppchen eines festen Salzes mit $16H_2O$.

* Dass die wässerigen Lösungen von Salzen, die in Weingeist schwerlöslich sind, durch den Zusatz dieses Stoffes zuerst als konzentrierte Lösung, die mit der übrigen weingeistreichen Lösung nicht mischbar ist, gefällt werden, ist keine seltene Erscheinung. Das Auftreten der übersättigten Lösung vor dem Erscheinen der festen Krystalle ist nur ein neuer Fall vom Ersterscheinen der unbeständigeren Formen.

Die Lösung des Aluminiumsulfats reagiert wegen vorhandener Hydrolyse sauer. Sie kann unter Bildung basischer Salze noch ziemlich bedeutende Mengen Aluminiumhydroxyd lösen; schliesslich schlagen sich schwerlösliche basische Salze nieder.

Ein basisches Aluminiumsulfat, in welchem nur eines von den drei Hydroxylen durch Schwefelsäureion ersetzt ist: $Al_2(OH)_4SO_4 + 7H_2O$, kommt natürlich als Aluminit vor und dient zur Darstellung des normalen Sulfats, bez. seines Doppelsalzes Alaun.

Alaun nannte man ursprünglich ein Doppelsalz von Aluminium- und Kaliumsulfat, $AlK(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$, welches in schönen Oktaëdern des regulären Systems krystallisiert, wenn man die Lösungen beider Einzelsalze zusammenbringt. Es ist in der Kälte viel schwerer löslich als die Einzelsalze, und eine Lösung, die aus den gesättigten Lösungen derselben hergestellt wird, ist in Bezug auf Alaun stark übersättigt. Die Übersättigung verschwindet zwar nicht freiwillig, da die Lösung sich im metastabilen Gebiete befindet; fester Alaun ist aber in unserer Umgebung so massenhaft verbreitet, dass kaum irgend ein Gegen-

stand, der an der Luft gelegen hat, davon frei ist, und so findet sich gewöhnlich alsbald der Keim, der für die Bildung der Krystalle erforderlich ist. Vermeidet man ihn dadurch, dass man die Flüssigkeiten und Gefässe auf 100° erhitzt (wobei der Alaun in seinem Krystallwasser schmilzt) und den Zutritt des Staubes ausschliesst, so bleibt die Krystallisation beliebig lange aus.

Alaun war früher das wichtigste Aluminiumsalz. Wiewohl das Kaliumsulfat darin für die Anwendungen gleichgültig oder störend war, wendete man es deshalb an, weil kein einfaches Salz des Aluminiums gut krystallisiert und sich so von Beimengungen leicht befreien lässt. Seit man gelernt hat, über das Natriumaluminat reine Thonerde und damit reines Aluminiumsulfat herzustellen, hat der Alaun seine Bedeutung verloren und wird zunehmend durch das einfache Sulfat ersetzt.

* Auch die früheren Gewinnungsmethoden des Alauns beginnen damit zu verschwinden. Er wurde aus einem basischen Kaliumaluminiumsulfat, das sich natürlich als Alaunstein findet, durch Erhitzen und Ausziehen mit Wasser hergestellt; dabei ging Alaun in Lösung, und Thonerde blieb zurück. Ferner gewann man ihn aus Alaunschiefer, einem von Schwefeleisen durchsetzten Aluminiumsilikat. Dieser wurde geröstet und dann der Oxydation an der Luft überlassen. Aus dem Schwefel des Schwefeleisens bildet sich Schwefelsäure, die das Aluminiumsilikat in Sulfat verwandelt, das mit Wasser ausgezogen und durch Zusatz von Kaliumsulfat zur Krystallisation gebracht wurde.

Durch Erhitzen schmilzt der Alaun in seinem Krystallwasser, das er bei weiterer Steigerung der Temperatur unter Bildung einer schwammigen weissen Masse, des gebrannten Alauns, verliert. Letzterer findet medizinische Anwendung.

Der wichtigste Gebrauch des Aluminiumsulfats bez. des Alauns ist der in der Färberei. Viele Farbstoffe sind unfähig, sich mit der Faser der Gewebe unmittelbar so zu verbinden, dass die Färbung nicht durch Wasser und Seife ausgezogen wird. Behandelt man aber die Gewebe vorher mit Aluminiumsalzen, so lassen sie sich dauerhaft färben. Dies beruht darauf, dass die Faser aus der Aluminiumsalzlösung, die immer etwas hydrolysiert ist und daher Aluminiumhydroxyd enthält, dieses aufnimmt und sich damit verbindet. Andererseits haben auch die Farbstoffe die Fähigkeit, sich mit Aluminiumhydroxyd zu praktisch unlöslichen, schöngefärbten Verbindungen, den „Thonerdelacken“, zu vereinigen, und so wird durch die Thonerde die Verbindung zwischen Farbstoff und Faser vermittelt.

Das Kaliumaluminiumsulfat ist der Typus einer grossen Anzahl von Doppelsalzen, welche nach der gleichen Formel zusammengesetzt sind und in gleichen Gestalten des regulären Systems krystallisieren. An der Stelle des Kaliums kann Rubidium, Cäsium, ferner Ammonium und eine grosse Anzahl organischer Abkömmlinge des Ammoniums, endlich auch das Schwermetall Thallium stehen, dagegen nicht Natrium und Lithium.

An Stelle des Aluminiums können andere Metalle, die dreiwertige Ionen bilden, stehen, wie Eisen, Chrom, Mangan, Indium u. s. w. An Stelle des Sulfations kann endlich das Selenation SeO_4 stehen. Hieraus ergiebt sich eine grosse Mannigfaltigkeit; für alle diese Doppelsalze hat man den Namen Alaun angenommen, indem man die Namen der vorhandenen Metalle voraussteilt. Diese Alaune sind isomorph untereinander und die übersättigte Lösung eines von ihnen wird durch Keime irgend eines anderen Alauns zur Krystallisation gebracht.

Aluminiumsilikat. Es ist bereits mehrfach erwähnt worden, dass die Gesteine, aus denen die Erdrinde primär gebildet ist, wesentlich aus Silikaten bestehen, deren Metalle ausser den früher genannten häufigen Alkali- und Erdalkalimetallen Aluminium (und Eisen) sind. Bei der Zersetzung durch Wasser und Kohlendioxyd, der Verwitterung, gehen die erstgenannten in Karbonate über, während Magnesium teilweise und Aluminium vollständig als einfache Silikate zurückbleiben.

Das Aluminiumsilikat führt den Namen Thon (nicht Thonerde, mit welchem Namen man Aluminiumhydroxyd bezeichnet) und wird bei der Verwitterung der Gesteine im amorphen Zustande und in sehr feiner Zerteilung ausgeschieden. Infolgedessen wird es leicht weit durch strömendes Wasser fortgeführt und gelangt erst dort zur Ablagerung, wo die Bewegung des Wassers sehr gering wird. Je nach dem Reinheitsgrade hat es dann verschiedene Eigenschaften und verschiedene Namen.

Die reinste Form heisst Kaolin oder Porzellanerde und wird gewöhnlich dort gefunden, wo durch das Wasser und die Kohlensäure magnesiumarme Gesteine zwar zersetzt, nicht aber mechanisch transportiert worden sind. Das Wasser hat dann die anderen Bestandteile im gelösten Zustande fortgeführt und Aluminiumsilikat mit mehr oder weniger Quarz ist zurückgeblieben.

Weniger reine Formen, die insbesondere häufig mit Calciumkarbonat, Quarz und Eisenoxyd verunreinigt sind, heissen Thon und Lehm. Mergel enthält viel Calciumkarbonat, Letten daneben Quarzsand.

Die Verwendung des Aluminiumsilikats ist sehr alt und ausgedehnt. Sie beruht darauf, dass es mit Wasser zähe, formbare Massen bildet, die beim Trocknen unter regelmässiger Zusammenziehung (Schwinden) ihre Form wahren und durch Glühen (Brennen) in steinartige Massen übergehen, welche durch Wasser nicht wieder, wie der nur getrocknete Thon, in die plastische Form übergeführt werden, sondern ihre Beschaffenheit dauernd beibehalten. Beim Brennen schwindet der Thon noch mehr, und zwar um so stärker, je höher er erhitzt wird.

Das reine Aluminiumsilikat ist sehr schwer schmelzbar. Ein Gehalt an Eisen oder Kalk setzt den Schmelzpunkt stark herunter.

* Hiernach ergeben sich die verschiedenen Verwendungen des Aluminiumsilikats. Das unreinste, der Lehm oder eisenhaltige Thon, wird zu Ziegeln oder geringwertigen Gefässen benutzt, die geformt, getrocknet

und bei geringer Hitze gebrannt werden. Der gebrannte Thon ist nicht wasserdicht, da er von unzähligen Poren durchzogen ist; um ihn wasserdicht zu machen, überzieht man ihn mit einer **Glasur**. Diese ist im allgemeinen von der Zusammensetzung des Glases (S. 537), und es ist Sorge dafür zu tragen, dass die Wärmeausdehnung der Glasur mit der der Unterlage möglichst übereinstimmt, da sonst der Überzug beim Temperaturwechsel Risse bekommt. Bei geringwertigem Thongeschirr wird hierauf meist keine Rücksicht genommen, und dadurch verliert es beim Gebrauch bald seine Wasserdichtigkeit.

Fayence ist Gerät aus weissem, d. h. eisenfreiem Thon, der mit weisser oder farbiger Glasur überzogen ist; es ist im allgemeinen auch nicht sehr widerstandsfähig.

Steingut nennt man Geräte aus schwer schmelzbarem Thon, die man dadurch glasiert, dass man sie bei hoher Temperatur brennt und in den Ofen während seiner höchsten Temperatur Kochsalz bringt. Dieses verdampft und das Natrium bildet mit dem Aluminiumsilikat eine Glasur, die stetig in die Masse übergeht, dünn und gleichmässig verteilt ist und daher weit widerstandsfähiger ist, als die aufgetragene Glasur der Fayence. Man benutzt Geräte aus Steingut, wo es sich um grössere Widerstandsfähigkeit gegen chemische Einflüsse handelt, z. B. in der chemischen Industrie.

Das widerstandsfähigste und edelste Material ist endlich das **Porzellan**. Es wird aus reinstem Aluminiumsilikat unter Zusatz von Quarz und Feldspat (s. u.) hergestellt. Letzterer ist ein Doppelsilikat, das Aluminium und Kalium enthält. Man formt die Geräte und brennt sie ein erstes Mal bei gelinder Hitze. Diese „verglühten" Gegenstände werden in eine Milch aus feinst gemahlenem Feldspat und Wasser gebracht und bekleiden sich durch die Aufsaugung des Wassers mit einer dünnen regelmässigen Schicht von Feldspatpulver. Nach dem Trocknen werden sie auf Weissglut erhitzt, wobei der Feldspat schmilzt und das Gerüst von Thon als Flüssigkeit allseitig durchtränkt. Dadurch wird eine sehr vollständige Verbindung von Unterlage und der Glasur hergestellt, so dass Porzellangeräte ziemlich schnelle Temperaturwechsel aushalten, ohne zu springen und ohne in der Oberfläche Risse zu bekommen.

Aluminiumdoppelsilikate kommen in der Natur sehr zahlreich vor. Unter den wichtigsten sind die **Feldspäte** zu nennen, deren es verschiedene Arten, je nach dem zweiten Metall giebt. Kaliumaluminiumsilikat, $AlKSi_3O_8$, ist der gewöhnliche Feldspat oder Orthoklas, der in monoklinen Krystallen sehr verbreitet ist und als eine der wichtigsten Kaliquellen des Bodens angesehen werden muss. Der Natronfeldspat oder Albit hat eine entsprechende Zusammensetzung, nur dass er Natrium statt Kalium enthält; er ist triklin. Anorthit ist ein Calciumfeldspat, der mit Albit isomorph ist und sich mit ihm in allen Verhältnissen zu Mischkrystallen vereinigen kann; er hat die Zusammensetzung $Al_2CaSi_2O_8$.

Die Gemische haben zum Teil besondere Namen, wie Oligoklas und Labradorit erhalten.

Eine andere Klasse von Alkalithonerdesilikaten ist die Gruppe des Glimmers, der durch seine Spaltbarkeit, Elastizität und Widerstandsfähigkeit gegen hohe Temperatur ausgezeichnet ist. Einige Arten Glimmer enthalten an Stelle des Alkalimetalls Magnesium. Die Formel ist zweifelhaft.

Andere Aluminiumsalze. Da sich bei der Anwendung des Aluminiumsulfats als Beize bei der Färberei Thonerde auf der Faser ablagert, so bleibt die entsprechende Säuremenge in der Lösung und beginnt bei ihrer Vermehrung die Abscheidung zu hindern. Durch die Anwendung einer schwachen und flüchtigen Säure kann man in der Ausnutzung viel weiter gehen; man wendet daher für solche Zwecke Aluminiumacetat an. Das Salz wird aus dem Aluminiumsulfat gewonnen, indem man es mit Baryum- oder Bleiacetat umsetzt, wobei sich das entsprechende Sulfat als unlöslich abscheidet. Denselben Zweck erreicht man einfacher durch Zusatz irgend eines löslichen Acetats, z. B. Natriumacetat, da durch dieses in derselben Weise die Konzentration des Wasserstoffions vermindert wird.

Aluminiumacetat ist ein sehr zersetzliches Salz; schon durch Siedenlassen der wässerigen Lösung zerfällt es in Thonerde (oder ein sehr basisches Acetat), die sich ausscheidet, und freie Essigsäure, die in der Lösung bleibt. Dies rührt von der Zunahme der Hydrolyse mit steigender Temperatur her. Denn da die Hydrolyse vom Gehalt des Wassers an Wasserstoff- und Hydroxylion herrührt, dieser aber mit steigender Temperatur wächst, da die Spaltung des Wassers in seine Ionen unter Wärmeaufnahme erfolgt, so muss auch der Betrag der Hydrolyse mit steigender Temperatur wachsen. Hierzu kommt die Beschleunigung der Reaktion, durch welche langdauernde Übersättigungen ausgeschlossen werden.

Aluminiumphosphat kommt als Mineral in verschiedenen Formen vor. Am bekanntesten ist es in dem als Schmuckstein benutzten Türkis, der durch einen Gehalt an Kupfer blau gefärbt ist.

Ultramarin nennt man einen schön blaugefärbten Stoff, der zuerst aus dem Lasurstein, in dem er mit einer ungefärbten Grundmasse vermengt vorkommt, abgeschieden und als kostbare Malerfarbe verwendet worden ist. Die Analyse ergiebt Aluminium, Silicium, Natrium und Schwefel als die Hauptbestandteile, und es gelang 1828 Gmelin, durch Behandlung von Thonerde mit Glaubersalz, Kieselsäure und Kohle einen blauen Farbstoff von der Beschaffenheit des natürlichen Ultramarins herzustellen. Seitdem ist die technische Gewinnung dieses durch seine Lichtbeständigkeit und Schönheit ausgezeichneten Farbstoffes eine ausgedehnte Industrie geworden. Man erhitzt Kaolin mit Glaubersalz oder Soda, Kohle und Schwefel zuerst unter Luftabschluss, und röstet das mattgrün gefärbte Produkt mit Schwefel unter Luftzutritt, wobei sich die

blaue Farbe ausbildet. Durch Änderungen in dem Gewichtsverhältnis der Ausgangsstoffe und in der Art der Behandlung erlangt man eine Reihe verschiedener Farben von rotviolett bis blaugrün. Durch Auswaschen mit Wasser und Schlämmen wird das Ultramarin gebrauchsfertig gemacht.

Während Ultramarin gegen die Einwirkungen des Lichtes und der Luft auch bei Gegenwart von Kalk beständig ist, wird es schon durch schwache Säuren zersetzt, wobei es sich entfärbt und Schwefelwasserstoff entwickelt.

Trotz der alten Kenntnis und der seit vielen Jahren geübten technischen Darstellung des Ultramarins ist man über seine chemische Natur noch nicht im Klaren. Man kann das Natrium darin durch Silber und Kalium ersetzen; insofern verhält es sich wie ein Salz. Doch ist seine Formel nicht bekannt, da man noch kein Mittel hat, den reinen Stoff von etwaigen Beimengungen zu trennen.

***Die anderen Erdmetalle.** Die bereits genannten Elemente, die sich dem Aluminium anschliessen, nämlich Scandium, Yttrium, Lanthan, Cer, Praseodym, Neodym, Samarium und Ytterbium nebst einer Reihe noch unsicherer Genossen, sind sämtlich sehr selten und kommen nur an vereinzelten Orten der Erdoberfläche, in Skandinavien und in Nord- und Südamerika vor. Sie haben Eigenschaften, die denen des Aluminiums ähnlich sind, mit den Abweichungen, wie sie auch bei den anderen Gruppen bei zunehmendem Verbindungsgewicht auftraten. Das heisst, die freien Metalle werden um so leichter oxydierbar, je grösser ihr Verbindungsgewicht ist, und die Hydroxyde werden in gleichem Sinne immer stärkere Basen.

Die Hydroxyde sind weisse, amorphe Niederschläge, die sich indessen nicht mehr in Alkalihydroxyden auflösen; die höheren Glieder vermögen sogar Karbonate zu bilden. Sie bilden mit Kaliumsulfat Doppelsulfate, die in Wasser wenig löslich und in überschüssiger Kaliumsulfatlösung fast unlöslich sind. Das letztere Verhalten rührt von der Verminderung der Löslichkeit durch die Anwesenheit des Sulfations her (S. 451) und ist keineswegs eine besondere Eigenschaft dieser Doppelsulfate. Die Zusammensetzung der Doppelsulfate entspricht indessen nicht der des Alauns, sondern ist durch die Formel $MeK_3(SO_4)_3$ ausgedrückt. Ferner zeigt sich an den höheren Gliedern die Fähigkeit, sauerstoffreichere Verbindungen oder Peroxyde zu bilden.

Bei dieser grossen Übereinstimmung der Eigenschaften ist es keine leichte Sache, die in der Natur meist gemischt auftretenden Elemente voneinander zu trennen. Es giebt für sie auch keine Trennungsmethoden von der Art, wie sie für andere analytische Zwecke verwendet werden, sondern man muss sich mit teilweisen Trennungen durch kleine Verschiedenheiten der Löslichkeit, des chemischen Gleichgewichts und der Zersetzlichkeit begnügen, die durch vielfache Wiederholung mehr oder weniger zum Ziele führen. In der That hat bisher noch fast jede ein-

dringendere Arbeit ergeben, dass der eine oder andere bis dahin als einheitlich angesehene Stoff ein Gemenge ist, und die ganze Entwickelungsgeschichte dieses Teiles der Chemie lässt sich als die stufenweise Abscheidung immer neuer Individuen aus der Gesamtmenge kennzeichnen. Es ist durchaus nicht wahrscheinlich, dass diese Trennungen bereits ein definitives Ende erreicht haben.

Als Kennzeichen der verschiedenen Elemente dieser Gruppe dient in erster Linie das Verbindungsgewicht. Man bewirkt durch irgend ein Verfahren eine teilweise Trennung des Stoffgemisches, z. B. durch teilweise Fällung der Salzlösung mit unzureichendem Ammoniak, und wiederholt das Verfahren, bis sich das Verbindungsgewicht der erhaltenen Bruchteile durch weitere Scheidung nicht mehr ändert. Ein anderes sehr wichtiges Kennzeichen sind die optischen Eigenschaften. Viele dieser Elemente geben ein sehr entwickeltes Spektrum, wenn man den elektrischen Funken zwischen Kohlenspitzen überschlagen lässt, die mit Lösungen ihrer Salze getrennt sind. Da jedem Elemente unter gegebenen Umständen ein ganz bestimmtes Spektrum zukommt, so kann man sich überzeugen, ob durch teilweise Scheidungen sich das Spektrum ändert. Im Falle, dass dies eintritt, liegt sicher ein Gemenge vor. Die höheren Glieder zeigen ausserdem Absorptionsspektren, einige auch Emissionsspektren. Erstere entstehen, wenn man weisses Licht durch Lösungen der betreffenden Salze treten lässt und es dann im Spektralapparat untersucht; dann erscheinen an bestimmten Stellen dunkle Banden, die gleichfalls für die verschiedenen Elemente charakteristisch sind. Auch senden die zum Glühen erhitzten Oxyde der höheren Glieder nicht stetiges Licht aus, wie dies gewöhnlich die festen Stoffe thun, sondern das ausgesandte Licht zeigt sich im Spektralapparat ähnlich dem Lichte glühender Gase als aus einzelnen Streifen bestehend; diese sind indessen viel breiter, als bei Gasen.

Eine andere Art optischer Erscheinung, deren Bedeutung für die Kennzeichnung der Elemente aber noch nicht ganz klargelegt ist, besteht in der durch Kathodenstrahlen hervorgebrachten Phosphoreszenz. Wenn man elektrische Entladungen hoher Spannung durch einen sehr weitgehend luftleer gemachten Raum treten lässt, so gehen von der Kathode Strahlen besonderer Art aus, die sich geradlinig fortpflanzen und viele feste Stoffe, auf die sie treffen, zum Leuchten bringen. Das so erregte Licht ist gleichfalls bei verschiedenen Stoffen sehr verschieden, doch sind auch Unterschiede in Fällen vorhanden, wo chemische Unterschiede nicht bekannt sind, so dass der Schluss vom einen auf das andere nicht sicher erscheint. —

Scandium, Yttrium und Lanthan geben farblose Salze und bilden nur ein Oxyd von der Zusammensetzung Me_2O_3. Cer giebt ausser dem Hydroxyd $Ce(OH)_3$, dessen Salze farblos sind, noch ein Hydroxyd $Ce(OH)_4$ (und ein entsprechendes Oxyd CeO_2), das gleichfalls Salze bildet, deren Lösungen braun sind. Es sind hier also zwei Arten von elementaren Ionen vorhanden, deren chemische Zusammensetzung

nicht verschieden ist, die aber verschiedene Eigenschaften haben, die von der verschiedenen Wertigkeit abhängen. Man nennt das dreiwertige Ion $Ce^{\cdot\cdot\cdot}$ Ceroion, das vierwertige $Ce^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$ Ceriion, und die entsprechenden Salze Cero- bez. Cerisalze. Erstere gehen durch Oxydationsmittel in die letzteren über; der umgekehrte Übergang wird durch Reduktionsmittel bewerkstelligt. An dem viel besser bekannten Beispiel des Eisens werden diese wichtigen Verhältnisse bald näher betrachtet werden.

In neuerer Zeit hat das Cer eine technische Bedeutung erlangt, indem es als Zusatz zu der Thorerde benutzt wird, aus denen die Glühstrümpfe für das Gasglühlicht hergestellt werden. In dem über Thor handelnden Abschnitt wird hierüber näheres mitgeteilt werden.

Praseodym und Neodym sind durch Absorptionsspektren ihrer Salze gekennzeichnet. Sie bilden auch höhere Oxyde, aber viel weniger leicht, als das Cer.

Siebenundzwanzigstes Kapitel.

Eisen.

Allgemeines. Metallisches Eisen ist nicht so frühe aus seinen in der Natur vorkommenden Verbindungen gewonnen worden, wie einige andere Metalle, namentlich Kupfer und Zinn. Dies liegt an seinem hohen Schmelzpunkt und der viel grösseren Schwierigkeit, es aus seinen Verbindungen im metallischen Zustande darzustellen. So tritt das Eisen in vorgeschichtlicher Zeit erst nach dem „Erz", d. h. den wesentlich kupferhaltigen Metallgemischen auf, und ist anscheinend zuerst eine grosse Seltenheit gewesen.

Wegen seiner Neigung, mit Sauerstoff und Schwefel Verbindungen zu bilden, kommt Eisen, so verbreitet es ist, kaum je im metallischen Zustande vor. Ausser einigen mehr zufälligen Vorkommen durch chemische Vorgänge, die mit vulkanischer Thätigkeit verknüpft sind, erscheint metallisches Eisen hauptsächlich in gewissen Meteoriten, d. h. Massen, die ursprünglich der Erde nicht angehörend, bei ihrem Lauf durch den Weltraum in so grosse Nähe zur Erde gelangen, dass sie durch Reibung in der Luft ihre Bewegungsenergie, die sich in Wärme verwandelt, verlieren und auf die Erde fallen. Viele von diesen Massen bestehen aus Eisen.

Ferner kommen, wenn auch sehr selten, Massen gediegenen Eisens vor (z. B. zu Ofvivak in Grönland), deren meteorischer Ursprung zweifelhaft ist, wenn auch ihre mögliche anderweite Entstehung keineswegs aufgeklärt ist.

Metallisches Eisen ist ein graues, zähes Metall, das sehr schwer, bei etwa 1600° schmilzt, und sich bei hoher Temperatur schnell, bei niedriger langsam mit freiem Sauerstoff verbindet. In der Hitze entstehen wesentlich Verbindungen von der Formel Fe_3O_4 bis Fe_2O_3; in der Kälte

entsteht Eisenhydroxyd, $Fe(OH)_3$. Der hierzu erforderliche Wasserstoff wird in Gestalt von Wasser aufgenommen; in der That „rostet“ oder oxydiert sich Eisen bei niedriger Temperatur nur in feuchter, nicht (oder nicht messbar) in trockener Luft. Da der Rost nicht zusammenhängt, so schützt er das Eisen nicht gegen weitere Oxydation (S. 558).

Wasser wird bei allen Temperaturen durch Eisen zersetzt. Die Zersetzung des Wassers durch rotglühendes Eisen ist ein klassischer Versuch (S. 85). Auch bei gewöhnlicher Temperatur erfolgt eine Zersetzung unter Wasserstoffentwickelung, indessen äusserst langsam, so dass man nur bei Anwendung grosser Oberflächen (Eisenpulver) Wasserstoffentwickelung beobachten kann. Von Säuren, auch den schwächsten, wird Eisen aufgelöst, indem es unter Wasserstoffentwickelung in zweiwertiges Ferroion übergeht.

Das Verbindungsgewicht des Eisens ist Fe = 56·0 gefunden worden.

Technisches Eisen. Das technische Eisen ist nicht rein, sondern enthält neben geringeren Beimengungen bis zu 2 % Kohlenstoff, welcher seine Eigenschaften in sehr hohem Masse beeinflusst. Während reines Eisen zwar sehr zäh, aber verhältnismässig weich ist, vermehrt es seine Härte mit dem Gehalt an Kohlenstoff, und auch sein Verhalten bei höherer Temperatur wird wesentlich anders.

Man unterscheidet wesentlich drei Arten technischen Eisens: Schmiedeeisen, Stahl und Gusseisen; ersteres enthält am wenigsten, letzteres am meisten Kohlenstoff. Das Schmiedeeisen nähert sich wie in seiner Zusammensetzung so auch in seinen Eigenschaften am meisten dem reinen Eisen: es ist zäh, nicht sehr hart, und wird beim Erhitzen vor dem Flüssigwerden erst weich wie Wachs oder Natrium. Diese Eigenschaft ist für die technische Bearbeitung des Eisens von grösster Wichtigkeit, da sie es ermöglicht, das Metall zu formen und verschiedene Stücke zu vereinigen, ohne dass man die Temperatur bis zum Schmelzen des Metalls zu steigern braucht. Es genügt vielmehr, die Erweichungstemperatur (etwa 600°) zu erreichen, um durch Pressen, Walzen und Schmieden das Erforderliche zu erreichen. Die Vereinigung zweier Eisenmassen durch Druck (Hämmern) nennt man „Schweissen“, die dazu erforderliche Temperatur ist helle Rotglut.

Das Schmiedeeisen ändert seine Eigenschaften nicht wesentlich, wenn man es erhitzt und plötzlich abkühlt. Im höchsten Masse ist dagegen die Beschaffenheit des S t a h l s von solcher Behandlung abhängig.

Stahl ist Eisen, welches 0·8 bis 2·5 % Kohlenstoff enthält und sonst möglichst rein ist. Der Kohlenstoff ist chemisch an Eisen gebunden und dies Kohlenstoffeisen oder Eisenkarbid ist mit dem anderen Eisen legiert. Die Folge dieses Gehaltes an einem fremden Stoffe ist zunächst ein sehr merkliches Sinken des Schmelzpunktes; Stahl ist bei 1400° flüssig und lässt sich giessen. Der Gussstahl ist ein aus feinen krystallinischen Körnchen bestehendes Metall, welches vor dem Schmelzen ähnlich wie Schmiedeeisen erweicht und sich daher auch schmieden lässt.

Durch eine solche Behandlung erhält der Stahl eine ähnliche faserige oder sehnige Beschaffenheit, wie bearbeitetes Schmiedeeisen. Wird der Stahl rotglühend gemacht und plötzlich abgekühlt, so wird er spröde und nimmt gleichzeitig den höchsten Härtegrad an. Er ist dann so hart, dass er Glas ritzt, und heisst danach glashart. Wird der glasharte Stahl von neuem vorsichtig erwärmt, so kann man ihm jeden beliebigen Grad von Härte erteilen, denn er wird um so weicher, je länger oder höher man ihn erwärmt. Man nennt diesen Vorgang das Anlassen oder Nachlassen des Stahls.

Für den zu erzielenden Grad des Nachlassens bedient man sich von altersher der Farben, welche eine blanke Stahlfläche beim Erwärmen annimmt. Bei etwa 220° beginnt das Metall sich mit messbarer Geschwindigkeit an der Luft zu oxydieren und das entstehende Oxyd überzieht in Gestalt einer sehr dünnen Schicht das Metall. Ist die Dicke dieser Schicht von der Ordnung einer Lichtwelle, so beginnen die entsprechenden Interferenzfarben oder „Farben dünner Blättchen“ sichtbar zu werden. Da zuerst die kürzesten Wellen, von den sichtbaren die violetten ausgelöscht werden, so erscheint als erste Anlauffarbe die Komplementärfarbe, ein blasses Strohgelb. Dies geht durch Orange in Purpur, Violett, Blau und schliesslich Grau über. Jeder dieser Farben entspricht ein bestimmter Erweichungsgrad des Stahls: gelb lässt man Stähle zur Bearbeitung von Eisen, purpurrot solche für Messing anlaufen, während Werkzeug für Holz blau angelassen wird. Wiewohl sich Farbe und Härte nicht vollkommen entsprechen, so ist doch der Zusammenhang für den erfahrenen Arbeiter ausreichend.

* Die Theorie des Härtens ist trotz zahlreicher Arbeiten kaum noch wissenschaftlich klargestellt. Es scheint sich um die gleichzeitige Bethätigung physikalischer wie chemischer Vorgänge zu handeln, denn einerseits erinnert die Härtung des Stahls an die des Glases (S. 539), während andererseits chemische Verschiedenheiten in der Art der Bindung des Kohlenstoffs im Stahl als sicher nachgewiesen anzusehen sind.

Durch diese Mannigfaltigkeit der Härtezustände, die der Stahl annehmen kann, wird seine ausgedehnte technische Brauchbarkeit bedingt. Man kann ihn im weichen Zustande beliebig formen und die geformten Gegenstände dann auf jeden erforderlichen Härtegrad bringen.

Nimmt der Kohlenstoffgehalt auf 4 bis 5 Prozent zu, so wird der Schmelzpunkt des Eisens noch niedriger und es verliert die Zähigkeit und die Möglichkeit, den „sehnigen“ Zustand anzunehmen, während die Möglichkeit des Härtens in einem gewissen Umfange erhalten bleibt. Solches Eisen heisst Gusseisen.

Man unterscheidet weisses und graues Gusseisen. Das erstere wird bei schnellem Abkühlen erhalten, ist sehr hart und krystallinisch und enthält den grössten Teil des Kohlenstoffs im chemisch gebundenen Zustande. Langsam abgekühltes Gusseisen scheidet einen Teil des Kohlenstoffs in Gestalt feiner Blättchen von Graphit ab, die dem Eisen eine

graue Farbe geben. Gleichzeitig wird das Metall weniger hart und spröde, und das Korn wird feiner. In diesem Zustande findet das Gusseisen zu zahllosen Zwecken Verwendungen, bei denen die Leichtigkeit der Formgebung durch Giessen in Betracht kommt und die geringere Festigkeit des Metalls gegen Zug und Biegung kein wesentliches Hindernis ist.

Die Ionen des Eisens. Eisen bildet zwei Arten elementarer Ionen, und ausserdem eine grosse Zahl zusammengesetzter Ionen, die neben Eisen andere Elemente enthalten. Zunächst sollen die ersteren besprochen werden.

Die elementaren Eisenionen sind zwei- und dreiwertig und man nennt das erstere Ferroion, das andere Ferriion, ebenso wie man alle von ersteren abgeleiteten Verbindungen als Ferroverbindungen gegenüber den Ferriverbindungen, die aus dem dreiwertigen Eisenion entstehen, bezeichnet. Die Ferroverbindungen haben Ähnlichkeit mit denen des Magnesiums, die Ferriverbindungen mit denen des Aluminiums.

Ferroion ist im reinen Zustande nahezu farblos. Die meisten Salze, welche Ferroion enthalten, zeigen eine grünliche Färbung, die gewöhnlich als die des Ferroions angesehen wird; indessen scheint sie zum grössten Teile durch die Gegenwart einer Spur Ferriion veranlasst zu sein, da zwischen beiden dunkelgefärbte Verbindungen vorhanden sind, die bereits in geringster Menge die grüne Färbung hervorbringen.

* Wenn auch Ferroion das sichtbare Licht nicht erheblich verschluckt, so thut es dieses in auffallendstem Masse mit dem unsichtbaren Lichte von grosser Wellenlänge, den ultraroten oder Wärmestrahlen. Ein mit einem Ferrosalz gefülltes, parallelwandiges Gefäss ist das wirksamste Mittel, um Lichtstrahlen (z. B. für Projektionsapparate) von den anwesenden dunklen Wärmestrahlen zu befreien und so die schädliche Erhitzung der Gegenstände zu vermeiden.

Ferroion schmeckt tintenartig, d. h. der Geschmack der Tinte wird durch vorhandenes Eisen, das grösstenteils die Form des Ferroions hat, veranlasst.

Die Salze des Ferroions im festen Zustande sind denen des Magnesiums wie erwähnt sehr ähnlich und vielfach mit ihnen isomorph; sie sind wie die Lösungen grünlich gefärbt. Auch die allgemeinen Reaktionen zeigen Ähnlichkeit, nur ist das Ferrohydroxyd bedeutend schwerer löslich, als Magnesiumhydroxyd. Einen wesentlichen Unterschied bildet die Neigung des Ferroions, in Ferriion überzugehen, für welche beim Magnesium kein Gegenstück vorhanden ist.

Ferroion entsteht sehr leicht, wenn man metallisches Eisen mit Säuren übergiesst. Es findet dann die Umwandlung von metallischem Eisen in Ferroion unter gleichzeitiger Umwandlung von Wasserstoffion in neutralen gasförmigen Wasserstoff statt; der Vorgang wird also durch die Gleichung $Fe + 2H^{\cdot} = Fe^{\cdot\cdot} + H_2$ ausgedrückt. Natürlich können die Kationen Wasserstoff, bez. Eisen nicht bestehen, ohne dass gleich-

zeitig eine äquivalente Menge Anion vorhanden ist; doch ist für den Vorgang selbst die Natur des Anions solange ohne Bedeutung, als diese keinen Einfluss auf den Ionenzustand des Wasserstoffs oder Eisens ausübt.

* Bei schwachen Säuren ist das Anion zum grössten Teil mit Wasserstoff verbunden, und nur ein kleiner Anteil des letzteren hat Ionenform; solche Säuren wirken langsamer, entsprechend der wirklichen, nicht der potentiellen Konzentration (S. 252) des Wasserstoffions auf das Eisen ein. Die schliesslich gelöste Menge Eisen oder entwickelte Menge Wasserstoff hängt indessen von der Gesamtmenge des Säurewasserstoffs, nicht vom Dissociationszustande ab, da sich bei dem Verbrauch von Wasserstoffion so lange neues Ion bildet, als Säurewasserstoff vorhanden ist (S. 253).

Ferner entsteht Ferroion, d. h. ein Ferrosalz, wenn man Schwefeleisen mit Säuren übergiesst. Wir haben diese Reaktion bereits als ein Mittel für die Gewinnung des Schwefelwasserstoffs kennen gelernt; sie beruht darauf, dass Schwefelwasserstoff eine schwache Säure und Schwefeleisen ein verhältnismässig lösliches Sulfid ist, wenn diese Löslichkeit auch so gering ist, dass sie durch die gewöhnlichen analytischen Hilfsmittel nicht nachgewiesen werden kann (S. 283).

Eine Reihe anderer Reaktionen, bei denen Ferroion entsteht, wird später erörtert werden.

Das dreiwertige Ferriion, $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$, ist gleichfalls fast ungefärbt. Doch zeigen die meisten Ferrisalze in wässeriger Lösung gelbe bis braunrote Farbe. Diese rührt aber nicht von Ferriion her, sondern von vorhandenem Ferrihydroxyd, welches sich im kolloidalen Zustande gelöst vorfindet. Die regelmässige Bildung dieses Bestandteils erfolgt, weil Ferrihydroxyd, $Fe(OH)_3$, eine sehr schwache Base ist und daher durch die hydrolytische Wirkung des Lösungswassers (S. 255) aus den Salzen abgespalten wird. Setzt man viel freie Säure zu, so wird ein Teil des abgespaltenen Hydroxyds wieder in das Ion, bez. das Salz übergeführt und die Lösung verliert mehr und mehr ihre rotbraune Farbe.

* Am besten sieht man diese Erscheinung, wenn man zum Ansäuern Salpetersäure benutzt. Salzsäure bringt keine farblose, sondern eine stark gelb gefärbte Flüssigkeit hervor, da das nichtdissociierte Eisenchlorid, dessen Menge sich durch den Zusatz von Chlorion vermehrt (S. 450), eine intensiv gelbe Farbe hat.

Ferriion entsteht in Lösungen sehr leicht aus Ferroion durch irgend welche „Oxydationsmittel". Hierbei geht das zweiwertige Kation $Fe^{\cdot\cdot}$ in das dreiwertige $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ über. Oxydation an Ionen ist also das Gleiche, wie Vermehrung der positiven Ionenladung. Da eine positive und eine negative Ladung die Summe Null ergeben, so ist der Vermehrung positiver Ladung die Verminderung negativer gleichwertig.

Das Gegenteil der Oxydation heisst Reduktion. In unserem Sinne bedeutet also Reduktion die Verminderung der positiven oder Ver-

mehrung der negativen Ionenladung. Dies wird deutlicher an den nachstehenden Beispielen.

Die für den Übergang des Ferroions in den Ferrizustand erforderliche positive Ladung kann einem anderen positiven Ion entnommen werden, welches dadurch in den neutralen (oder einen weniger positiven) Zustand übergeht. Dies geschieht beispielsweise, wenn man ein Ferrosalz mit einem Silbersalz zusammenbringt; ersteres geht dann in ein Ferrisalz über, während letzteres in den neutralen Zustand übergeht, d. h. sich in metallisches Silber verwandelt. Die Gleichung ist: $Fe^{\cdot\cdot} + Ag^{\cdot} = Fe^{\cdot\cdot\cdot} + Ag$.

Dieser Vorgang tritt nur ein, wenn verhältnismässig viel Ferroion vorhanden ist; umgekehrt löst sich metallisches Silber in einer Lösung auf, welche Ferriion enthält, um selbst in Silberion überzugehen: $Fe^{\cdot\cdot\cdot} + Ag = Fe^{\cdot\cdot} + Ag^{\cdot}$.

Dass dieselben Stoffe entgegengesetzte Reaktionen ausüben, liegt hier wie immer an der Massenwirkung. Die Tendenz des Ferroions, in Ferriion überzugehen, ist um so grösser, je konzentrierter seine Lösung ist und je geringer die Konzentration des gleichzeitig anwesenden Ferriions ist, und umgekehrt. Es ist mit anderen Worten eine Frage des Konzentrationsverhältnisses der beiden Ionenarten, welche Stelle das Gemisch als Oxydations- und Reduktionsmittel einnimmt.

Gleichwertig dem Übergange eines positiven Ions in den neutralen Zustand ist der Übergang eines neutralen Stoffes in den Zustand eines negativen Ions. Man wird also auch durch den letzteren Vorgang Ferroion in Ferriion verwandeln können.

In der That geschieht dies leicht, wenn man z. B. Chlorgas in eine Ferrosalzlösung einleitet. Die Reaktion ist dann: $2Fe^{\cdot\cdot} + Cl_2 = 2Fe^{\cdot\cdot\cdot} + 2Cl'$; das Ferroion geht in Ferriion über und gleichzeitig bildet sich Chlorion.

Der umgekehrte Vorgang ist hier nicht mess- und nachweisbar; wohl aber tritt er beim Jod ein. Bringt man wenig Jod in viel Ferrosalz, so findet die Reaktion statt: $J_2 + 2Fe^{\cdot\cdot} = 2Fe^{\cdot\cdot\cdot} + 2J'$, ganz wie beim Chlor. Wird aber umgekehrt etwas Jodion mit einem grossen Überschusse von Ferriion zusammengebracht, so erfolgt die umgekehrte Reaktion: $2Fe^{\cdot\cdot\cdot} + 2J' = 2Fe^{\cdot\cdot} + J_2$ und es wird Jod in Freiheit gesetzt.

Auf solche Änderung der Ionenladungen lassen sich alle Reduktions- und Oxydationsvorgänge zurückführen. Nur werden die Verhältnisse gelegentlich dadurch verwickelter, dass die in Betracht kommenden Stoffe nicht vollständig, bez. nur in sehr geringem Grade dissociiert sind. Es wird sich an der Hand einiger Beispiele bald Gelegenheit finden, die alsdann eintretende Auffassung darzulegen.

Auch beim Stehen an der Luft verwandeln sich Ferrosalze in Ferrisalze. Hierbei beteiligt sich der Sauerstoff der Luft, indem er mit dem Wasser Hydroxylion bildet, und so das negative Ion liefert, welches

gleichzeitig entstehen muss, wenn die positive Ladung des Ferroions vermehrt wird. Der Vorgang kann durch die Gleichung dargestellt werden: $4 Fe^{\cdot\cdot} + O_2 + 2 H_2O = 4 Fe^{\cdot\cdot\cdot} + 4 OH'$. Durch die Wirkung des freien Sauerstoffs wird also thatsächlich der Übergang des Ferroions in Ferriion ermöglicht, und daher rührt die Bezeichnung dieses Überganges als Oxydation. Sie ist also ganz einseitig und bezieht sich nur auf einen von zahllosen möglichen Fällen; aus Gründen, die jetzt der Geschichte der Chemie angehören, hat man aber diesem Vorgange früher eine besondere Wichtigkeit zugeschrieben und nach ihm den allgemeinen Namen gewählt.

Bei dem eben beschriebenen Vorgange entsteht aus dem freien Sauerstoff unter Mitwirkung des Wassers Hydroxylion, und die Lösung wird hydroxylhaltig oder basisch. Wir haben solche Salze, in denen Hydroxyl neben anderen Anionen vorhanden ist, basische Salze genannt. Es entstehen also bei dem Übergange der Ferrosalze in Ferrisalze durch freien Sauerstoff basische Salze des Ferriions von der allgemeinen Formel $FeA_2(OH)$, wo A ein einwertiges Anion ist. Da derartige Salze meist in Wasser schwerlöslich sind, so erklärt sich die Erscheinung, dass neutrale Ferrosalze beim Stehen ihrer Lösungen an der Luft trübe werden und braune Niederschläge geben, die sich als solche basische Salze erweisen. Will man dies vermeiden, so muss man das Auftreten des Hydroxyls durch die Gegenwart von Wasserstoffion verhindern. Angesäuerte Lösungen von Ferrosalzen werden an der Luft nicht trübe.

Die eben angestellten Betrachtungen sind allgemein. Wenn irgend ein Kation durch freien Sauerstoff in ein höherwertiges übergeführt wird, so wird die Flüssigkeit dabei basischer. Umgekehrt muss eine Flüssigkeit saurer werden, in der durch Wasserstoffgas Reduktionen hervorgebracht werden.

Ferrohydroxyd. Setzt man zu der Lösung eines Ferrosalzes Kali- oder Natronlösung, so erscheint ein weisser schleimiger Niederschlag von Ferrohydroxyd, $Fe(OH)_2$, da die Löslichkeit dieses Stoffes in Wasser sehr gering ist. Wenn man indessen den Versuch mit gewöhnlichen Lösungen anstellt, so erhält man nicht einen weissen, sondern einen schwarzgrünen Niederschlag. Dies rührt daher, dass Ferrohydroxyd sich ausserordentlich schnell mit freiem Sauerstoff verbindet; das entstehende Ferrihydroxyd vereinigt sich mit Ferrohydroxyd zu einer schwarzen Verbindung, die in ihrer feinen Verteilung im weissen Niederschlage des Ferrohydroxyds grünlich aussieht. Es genügen schon äusserst geringe Mengen freien Sauerstoffs dazu, um diese Erscheinung hervorzubringen, so dass man die benutzten Lösungen sehr sorgfältig von Luft befreien muss, um die Farbe des reinen Ferrohydroxyds zu sehen.

* Um Ferrosalze für solche und ähnliche Zwecke von vorhandenem Ferriion zu befreien, erwärmt man ihre Lösungen mit metallischem Eisen (Eisenfeilicht). Dann erfolgt die Reaktion $2 Fe^{\cdot\cdot\cdot} + Fe = 3 Fe^{\cdot\cdot}$ und das Feriion geht in Ferroion über.

Bringt man den Niederschlag an die Luft, so färbt er sich an der Oberfläche augenblicklich grünschwarz, indem er die eben erwähnte Doppelverbindung bildet, und später rotbraun, welches die Farbe des Ferrihydroxyds ist.

Ferrohydroxyd ist in verdünnten Säuren unter Bildung des entsprechenden Ferrosalzes leicht löslich. In Alkalien löst es sich nicht, da es keine Anionen zu bilden vermag.

In Ammoniaksalzen ist es dagegen etwas löslich, ähnlich wie Magnesiumhydroxyd, wenn auch nicht so leicht wie dieses. Dies liegt an seiner geringeren absoluten Löslichkeit, vermöge deren das Löslichkeitsprodukt schon bei kleinerer Konzentration des Ferroions erreicht wird. Die ammoniakalische Lösung wird indessen an der Luft alsbald trübe, und es fallen aus ihr grünschwarze Flocken, die schnell braun werden. Es wird Sauerstoff aus der Luft aufgenommen, wobei das Ferroion in Ferriion übergeht und gleichzeitig die Konzentration des Hydroxylions vermehrt wird. Da das Löslichkeitsprodukt des Ferrihydroxyds sehr klein ist, so fällt dieses in fester Gestalt aus.

Bei der Lösung von Magnesiumhydroxyd in Ammoniaksalzen tritt diese letztere Erscheinung nicht ein, da Magnesium kein dreiwertiges Kation bilden kann.

Man kann frisch gefälltes Ferrohydroxyd (am wohlfeilsten ein Gemenge eines Ferrosalzes mit Kalk) benutzen, um Gasen einen Sauerstoffgehalt zu entziehen. Es wirkt ziemlich vollständig, wenn auch etwas langsam.

Ferrosulfat. Von den Ferrosalzen ist das Sulfat das bekannteste und am meisten verwendete. Es tritt in Gestalt hellgrüner Krystalle mit $7\,H_2O$ auf, welche dem monoklinen System angehören. Mit dem Magnesiumsulfat, das gleichfalls $7\,H_2O$ Krystallwasser enthält, kann es nicht unmittelbar als isomorph angesehen werden, da dies letztere Salz rhombisch ist. Trotzdem krystallisieren beide Sulfate zusammen, und zwar derart, dass aus Lösungen, die vorwiegend Ferrosulfat enthalten, magnesiumhaltige Krystalle von der Gestalt des Ferrosalzes anschiessen, während aus Lösungen mit vorwiegendem Magnesiumsulfat eisenhaltige Krystalle von der Gestalt des Bittersalzes erhalten werden.

Die Erklärung dieser Erscheinung ist, dass beide Sulfate dimorph und gleichzeitig isomorph sind, indem beide sowohl in rhombischer wie in monokliner Form krystallisieren können. Nur ist beim Magnesiumsulfat die erste Form die beständigere, beim Eisensulfat die letztere. Deshalb ist es bei den Mischkrystallen vom Mischungsverhältnis abhängig, welche von beiden Formen die beständigere ist, indem immer das vorherrschende Salz die Form bestimmt.

Ferrosulfat führt im gewöhnlichen Leben den Namen Eisenvitriol. Mit „Vitriol" bezeichnet man alle Sulfate der Eisengruppe, die sich von deren zweiwertigen Ionen ableiten; so giebt es ausserdem Mangan-, Kobalt-, Nickelvitriol. Auch Kupfersulfat wird Kupfervitriol genannt.

obwohl Kupfer der nächsten Gruppe angehört; es liegt dies daran, dass auch dieses Salz den anderen Vitriolen teilweise isomorph ist.

Eisenvitriol kann dargestellt werden, indem man metallisches Eisen oder Schwefeleisen in verdünnter Schwefelsäure auflöst und die Flüssigkeit zur Krystallisation eindampft. Doch gewinnt man es gewöhnlich auf anderem Wege. In der Natur kommt Schwefeleisen sehr verbreitet vor. Dieses oxydiert sich, wenn es im feuchten Zustande mit Sauerstoff in Berührung kommt, sehr leicht zu Ferrosulfat, nach der Gleichung $FeS + 2O_2 = FeSO_4$. Man breitet demgemäss das schwefeleisenhaltige Gestein an der Luft aus, befeuchtet es und kann dann nach kurzer Zeit durch Ausziehen mit Wasser grosse Mengen Eisenvitriol daraus gewinnen. Diese Darstellung ist so wohlfeil, dass in früherer Zeit umgekehrt Schwefelsäure aus Eisenvitriol bereitet wurde.

* Um Schwefelsäure oder „Vitriolöl" aus Eisenvitriol zu gewinnen, wurde das Salz zuerst an der Luft erhitzt oder „geröstet", wodurch es in basisches Ferrisulfat überging: $4FeSO_4 + O_2 + 2H_2O = 4FeSO_4(OH)$. Dieses Salz zerfällt beim Erhitzen in Schwefelsäure, Schwefeltrioxyd und Ferrioxyd nach der Gleichung $2FeSO_4(OH) = Fe_2O_3 + H_2SO_4 + SO_3$. Das entstehende Gemisch von Schwefelsäure und Schwefeltrioxyd raucht durch seinen Gehalt an dem letzteren Bestandteil an feuchter Luft (S. 293) und stellte daher die „rauchende Schwefelsäure" im Gegensatz zu der nichtrauchenden, anhydridfreien dar, die in den Bleikammern hergestellt wird. Da diese rauchende Säure in Nordhausen am Harz in grösseren Mengen hergestellt wurde, hiess sie auch Nordhäuser Schwefelsäure.

Gegenwärtig findet diese Fabrikation nicht mehr statt, da die Gewinnung von Schwefeltrioxyd nach dem Kontaktverfahren die anderen Methoden völlig verdrängt hat.

Ferrosulfat verbindet sich wie Magnesiumsulfat mit Kaliumsulfat und den diesem isomorphen Salzen zu monoklinen Doppelsulfaten vom Typus $K_2Fe(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$. Das Ammoniumsalz $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$, das gut krystallisiert und sich an der Luft nicht oxydiert, dient in der Analyse (vgl. Mangan).

Andere Ferrosalze. Ferrochlorid oder Eisenchlorür, $FeCl_2$, ist ein in Wasser sehr leicht lösliches Salz, dessen Lösung sich schnell an der Luft oxydiert, und das im Laboratorium in grossen Mengen als Nebenprodukt bei der Schwefelwasserstoffgewinnung aus Schwefeleisen und Salzsäure erhalten wird. Man gewinnt es aus den eingedampften Lösungen in grünlichen Krystallen, die $6H_2O$ enthalten und sich sehr leicht an der Luft mit braunen Krusten von basischem Ferrisalz überziehen.

In wasserfreiem Zustande erhält man Ferrochlorid durch Erhitzen von Eisen in einem Strome von Chlorwasserstoffgas. Letzteres wird unter Freiwerden von Wasserstoff zersetzt, und Ferrochlorid sublimiert bei heller Rotglut in Gestalt weissgrauer, glänzender Schuppen, die sich

wie Talk anfühlen. Das wasserfreie Salz löst sich in Wasser unter starker Wärmeentwickelung auf.

Über Ferrobromid und Ferrojodid ist nichts besonderes zu sagen. Man gewinnt die wässerigen Lösungen dieser Salze leicht durch Zusammenbringen der freien Halogene mit überschüssigem metallischen Eisen: die Salze sind sehr leicht löslich.

Ferrokarbonat, $FeCO_3$, kommt in der Natur als ein wertvolles Eisenerz, Spateisenstein, vor. Es krystallisiert in Rhomboëdern, die denen des Kalkspats und des Magnesits isomorph sind, ist in reinem Zustande fast farblos, gewöhnlich aber durch beginnende Oxydation gelbbraun gefärbt. Aus wässerigen Ferrolösungen fällt es auf Zusatz von löslichen Karbonaten als ein grünlichweisser Niederschlag, der sich in Säuren unter Aufbrausen leicht löst und sich ziemlich schnell durch Oxydation braun färbt.

Ferrihydroxyd. Aus Ferrisalzen gewinnt man durch Zusatz von Basen Ferrihydroxyd, $Fe(OH)_3$, als braunen, flockigen Niederschlag, der sehr schleimig ist, wenn er in der Kälte gefällt wird. Erhitzt man die Flüssigkeit mit dem Niederschlage, so nimmt dieser eine festere Beschaffenheit an und lässt sich leicht abfiltrieren.

Ferrihydroxyd ist eine sehr schwache Base und in Wasser praktisch unlöslich. In Säuren ist Ferrihydroxyd löslich, wenn es frisch gefällt und nicht erhitzt gewesen ist; aber schon bei längerem Stehen in der Wärme geht es, vermutlich unter teilweiser Anhydridbildung, in weniger lösliche Formen über. Durch Erhitzen bis zur Rotglut verliert es Wasser und geht in Eisenoxyd, Fe_2O_3, nach der Formel $2\,Fe(OH)_3 = Fe_2O_3 + 3\,H_2O$ über. Dies geglühte Eisenoxyd ist in Säuren nahezu unlöslich und geht nur bei tagelangem Erwärmen mit konzentrierter Salzsäure in Lösung; schneller, wenn man es gleichzeitig zu Ferrosalz reduziert.

Ferrihydroxyd besitzt in hohem Masse die Fähigkeit, kolloidale Lösungen zu bilden. Man erhält solche, wenn man frisch gefälltes Eisenhydroxyd in einer konzentrierten Lösung von Ferrichlorid auflöst, wobei sich lösliche basische Salze bilden, und diese Flüssigkeit der Diffusion durch eine Scheidewand von Pergamentpapier gegen reines Wasser unterwirft. Die wässerigen Lösungen des Ferrichlorids sind wie die aller anderen Ferrisalze zum Teil hydrolytisch in freie Säure und kolloidales Ferrihydroxyd gespalten. Da Salzsäure sehr schnell diffundiert, Ferrihydroxyd und basisches Ferrichlorid dagegen das Pergamentpapier fast nicht durchdringen können, so tritt zunächst die vorhandene freie Salzsäure aus. Dadurch wird das chemische Gleichgewicht der Hydrolyse gestört, es muss neue Salzsäure abgetrennt werden, die auch ihrerseits durch Diffusion fortgeführt wird. So gehen dieselben Reaktionen weiter, bis schliesslich innerhalb des Gefässes nur oder fast nur kolloidales Ferrihydroxyd nachgeblieben ist.

Die so erhaltene Lösung ist dunkelblutrot gefärbt und zeigt die charakteristischen Eigenschaften kolloidaler Lösungen in deutlichster Weise.

Sie besitzt keinen erheblichen Betrag von elektrischer Leitfähigkeit; auch ist ihr Siedepunkt und Gefrierpunkt von denen des reinen Wassers nur unmerklich verschieden. Durch Zusatz von Elektrolyten wird sie gefällt, indem das Eisenhydroxyd sich in Flocken ausscheidet. Chemische Reaktionen lassen sich mit ihr nicht oder nur sehr langsam durchführen; insbesondere zeigt sie keines von den später zu erwähnenden analytischen Kennzeichen der Ferrisalze, da sie kein Ferriion enthält. Durch Stehenlassen mit Salzsäure geht sie allmählich in eine Flüssigkeit von den Eigenschaften der Lösung des gewöhnlichen Ferrichlorids über.

Man stellt die Lösungen des kolloidalen Ferrihydroxyds auf die beschriebene Weise für den medizinischen Gebrauch dar und hält sie in den Apotheken als Ferrum oxydatum dialysatum vorrätig.

In der Natur kommt sowohl Eisenhydroxyd wie Eisenoxyd vor; beide sind wichtige Eisenerze, welche Brauneisenstein bez. Roteisenstein heissen. Ersterer ist das Hydroxyd; es tritt in braunschwarzen, glänzenden Massen auf, die beim Zerreiben ein gelbbraunes Pulver geben. Eisenoxyd krystallisiert in Rhomboëdern, die mit denen des Korunds (S. 561) isomorph sind und metallisch schwarz aussehen; in dieser Form heisst es Eisenglanz. Das derbe Eisenoxyd sieht schwarzrot aus; beide geben beim Zerreiben ein rotes Pulver, wodurch letzteres leicht vom natürlichen Ferrihydroxyd, dem es sonst etwas ähnlich sieht, unterschieden werden kann.

Eisenoxyd und -hydroxyd sind in der Natur ausserordentlich verbreitet. In den Urgesteinen kommt Eisen regelmässig als Silikat vor, und bei der Verwitterung wird die Kieselsäure abgetrennt und es bleibt das Hydroxyd übrig. Dieses mischt sich allen sedimentären Gesteinen zu und erteilt ihnen eine gelbbraune bis rote Farbe. Wo reduzierende Wirkungen vorhanden sind, wie z. B. beim Zutreten organischer Stoffe, wird das Ferrihydroxyd zu der S. 577 erwähnten dunklen Verbindung reduziert, die die betreffenden Stoffe graublau bis grünlichblau färbt. Man sieht diese Farbe häufig an eisenhaltigen Thonen; beim Brennen wird die organische Substanz zerstört und das Eisen geht in Eisenoxyd über, durch welches der vorher blaue Thon nun rot gefärbt erscheint.

Mit dem Aluminiumhydroxyd hat Ferrihydroxyd viele Ähnlichkeit, namentlich darin, dass beider Salze übereinstimmend zusammengesetzt und dazu meist isomorph sind. Auch wird Ferrihydroxyd wie Aluminiumhydroxyd schon durch Ammoniak vollständig aus den Lösungen der Ferrisalze gefällt. Doch besteht darin ein Unterschied, dass es nicht wie Aluminiumhydroxyd durch starke Basen gelöst wird; man kann hierauf sogar eine Trennungsmethode beider Hydroxyde begründen, die indessen nicht sehr genau ist. Denn dieser Unterschied, oder die Unfähigkeit des Ferrihydroxyds, sauerstoffhaltige Anionen zu bilden (S. 561), ist nur einer des Grades; in sehr konzentrierten Lösungen der Alkalihydroxyde löst sich Ferrihydroxyd recht merklich, und die in eisernen Kesseln hergestellten Ätzalkalien sind daher fast immer eisenhaltig. Beim Herstellen verdünnter

Lösungen zerfällt die Verbindung und das Ferrihydroxyd scheidet sich allmählich als ein brauner Niederschlag am Boden des Gefässes aus.

Bei Gegenwart vieler organischer Stoffe, wie Weinsäure, Zucker, Glycerin und anderer, die alle mehrere Hydroxylgruppen enthalten, wird das Ferrihydroxyd aus den Lösungen der Ferrisalze durch Alkalien nicht gefällt; vielmehr entstehen braune, klare Flüssigkeiten, welche die Reaktionen des Eisens nur unvollkommen zeigen. Die Beschreibung der hierbei entstehenden Verbindungen gehört der organischen Chemie an; es sind salzartige Stoffe, die das Eisen nicht als Kation, sondern in Gestalt eines komplexen Anions enthalten. Hier sind sie nur erwähnt worden, da sie äusserst leicht entstehen und die analytische Erkennung und Abscheidung des Eisens erschweren, wenn sie sich bilden. Man muss in solchen Fällen die organische Substanz zerstören, am einfachsten durch starkes Erhitzen.

Magneteisenstein. Eisenoxyd verbindet sich mit Eisenoxydul zu einer Verbindung $Fe_2O_3 + FeO = Fe_3O_4$, welche in der Natur reichlich vorkommt und ein sehr geschätztes Eisenerz bildet. Sie wird Magneteisenstein genannt, da sich an ihr häufig starker natürlicher Magnetismus zeigt; der chemische Name ist Eisenoxyduloxyd.

Magneteisen krystallisiert in regulären Oktaëdern und ist isomorph mit Spinell (S. 562), der aus Aluminiumoxyd und Magnesiumoxyd, $Al_2O_3 + MgO$, besteht. Wie man sieht, sind beide Verbindungen nach demselben Typus zusammengesetzt, da beide aus einem Verbindungsgewicht eines Sesquioxyds Me_2O_3 und einem Verbindungsgewicht eines Monoxyds MeO bestehen. Nur ist in diesem Falle ausschliesslich das Metall Eisen vorhanden, das in seiner zweiwertigen Form für Magnesium und in seiner dreiwertigen für Aluminium steht. Im Magneteisen kommen also beide Isomorphiebeziehungen des Eisens gleichzeitig zur Geltung.

Mischt man ein Ferrosalz und ein Ferrisalz in dem Verhältnis, dass im zweiten doppelt soviel Eisen vorhanden ist, wie im ersten, und giesst das Gemisch in überschüssiges Natron, so erhält man einen schwarzen, körnigen Niederschlag, der als ein Hydroxyd dieser Verbindung angesehen werden kann. Auch scheint eine salzbildende Base vorhanden zu sein, welche eine Verbindung von Ferro- und Ferrihydroxyd ist, und von der die grünliche Färbung der Ferrosalze herrührt; doch ist sie, wenn sie existiert, sehr unbeständig, indem ihre Salze fast vollständig in Gemenge von Ferro- und Ferrisalzen zerfallen.

Ferrisalze. Ferrichlorid, $FeCl_3$, wird erhalten, wenn man Eisen im Chlorstrome erhitzt. Es sublimiert dann in Gestalt metallisch glänzender dunkelgrüner Krystalle und ist viel leichter flüchtig, als Ferrochlorid.

In Wasser lösen sich die Krystalle unter starker Erhitzung und bilden eine gelbbraune Lösung, aus der man das wasserfreie Salz durch Eindunsten und Erhitzen nicht wieder erhalten kann. Vielmehr krystalli-

sieren je nach der Temperatur und Konzentration vier verschiedene Hydrate, deren Wassergehalt zwischen 12 und 4 beträgt. Versucht man das letzte Wasser durch Erhitzen auszutreiben, so geht gleichzeitig Chlorwasserstoff fort und man behält Eisenoxyd zurück.

Wasserhaltiges Ferrichlorid kann man durch Auflösen von Eisenoxyd in Salzsäure, durch Einleiten von Chlor in eine Lösung von Ferrochlorid und auf andere Weise erhalten. Man dampft die Lösung ein, bis ihr Wassergehalt der Zusammensetzung $FeCl_3 + 6 H_2O$ entspricht; sie erstarrt nach dem Erkalten dann zu gelben Krystallen des wasserhaltigen Salzes, das sich sehr leicht in Wasser löst. Die 43·5 prozentige wässerige Lösung dieses Salzes ist offizinell.

Auch in anderen Lösungsmitteln, wie Alkohol und Äther, löst sich Ferrichlorid auf. Die Lösungen sind gelb; gelb ist also die Farbe des Ferrichlorids im nichtdissociierten Zustande.

Die wässerigen Lösungen des Salzes reagieren stark sauer, da sie wegen der schwach basischen Eigenschaften des Ferrihydroxyds etwas hydrolytisch gespalten sind. Die Spaltung nimmt mit steigender Verdünnung und mit steigender Temperatur zu. Sie verrät sich schon dem Auge dadurch, dass die gelbe Farbe des nichtdissociierten Ferrichlorids verschwindet und der rotbraunen des entstehenden kolloidalen Ferrihydroxyds Platz macht.

*Man kann diese Verhältnisse durch einige einfache Versuche sehr anschaulich machen. Man nimmt zwei gleiche kleine Mengen ziemlich verdünnter Ferrichloridlösung und setzt zu der einen so viel Wasser, bis sie fast farblos wird. Setzt man zu der anderen Menge ein ebenso grosses Volum starker Salzsäure, so erhält man eine stark gelb gefärbte Flüssigkeit. Durch die grosse Konzentration des Chlorions im zweiten Versuch ist die elektrolytische Dissociation des Ferrichlorids stark zurückgedrängt und die gelbe Farbe des nichtdissociierten Stoffes macht sich geltend.

*Teilt man eine nahezu bis zur Farblosigkeit verdünnte Lösung von Ferrichlorid in zwei gleiche Teile, die man in zwei gleichweite Probiergläser bringt, und erhitzt den einen Teil, so färbt er sich braunrot, indem durch Hydrolyse Salzsäure und kolloidales Ferrihydroxyd entsteht. Diese Färbung bleibt auch bestehen, wenn man das erhitzte Glas in kaltes Wasser stellt, so dass beide Flüssigkeiten die gleiche Temperatur annehmen. Bewahrt man aber die beiden Gläser einige Tage nebeneinander auf, so wird die Färbung der erhitzt gewesenen Lösung immer schwächer, und schliesslich haben beide Proben wieder gleiche Farbe. Dies rührt daher, dass die bei höherer Temperatur sehr gesteigerte Hydrolyse bei niedriger Temperatur zurückgeht, indem sich Salzsäure und Ferrihydroxyd wieder grösstenteils in Ferrichlorid, bez. Ferriion und Chlorion umwandeln.

Ferribromid und Ferrijodid. Während die Bromverbindung der Ferrireihe kein besonderes Interesse hat, liegt ein solches bei der

Jodverbindung vor. Es ist schon S. 576 erwähnt worden, dass hier ein chemisches Gleichgewicht der Bestandteile in messbarem Betrage vorliegt. Bringt man in eine Lösung von Eisenjodür, FeJ_2, so viel freies Jod, als der Formel FeJ_3 entspricht, so löst es sich zwar auf, die Lösung zeigt aber noch die Reaktionen des freien Jods und lässt solches bei erhöhter Temperatur abdunsten. Es findet also die Reaktion $2\,FeJ_2 + J_2 = 2\,FeJ_3$ nicht vollständig statt, sondern die umgekehrt gelesene Reaktion ist gleichfalls in einem reichlichen Betrage möglich. Wird aus dem Gleichgewicht das Jod entfernt, so muss es im umgekehrten Sinne immer weiter vorschreiten, d. h. es muss schliesslich Eisenjodür nachbleiben, nur dass die Reaktion um so schwieriger wird, je mehr Jod bereits entfernt worden ist.

Schreibt man die vorhandenen Ionen, so lautet die Gleichung $2\,Fe^{\cdot\cdot\cdot} + 2\,J' = 2\,Fe^{\cdot\cdot} + J_2$ und es kann auf die Betrachtungen S. 576 hingewiesen werden.

*Man benutzt diese Reaktion zu analytischen Zwecken, um Jod von Chlor und Brom zu trennen. Zu diesem Zwecke versetzt man die Lösung, welche die Halogene als Ionen enthält, mit einem Ferrisalze im Überschuss und destilliert die Flüssigkeit. Das Jod verflüchtigt sich dann mit den Wasserdämpfen, während Brom- und Chlorion zurückbleiben. Das verflüchtigte Jod wird in Jodkaliumlösung aufgefangen und mit Thiosulfat titriert.

*Ein Gemenge von Ferro- und Ferrijodid wird als Zwischenprodukt bei der Herstellung des Jodkaliums erhalten. Man mischt Jod und Eisen unter Zusatz von Wasser im Verhältnisse 3 Fe : 8 J, wobei alles in Lösung geht, und fällt diese Lösung mit Ätzkali oder Kaliumkarbonat. Es entsteht das Jodkalium in der Lösung und das Eisen scheidet sich in Gestalt des S. 582 erwähnten schwarzen Oxyduloxyds aus, welches sich leichter abfiltrieren und auswaschen lässt, als die anderen Oxyde des Eisens.

Ferrifluorid, $FeFl_3$, ist dadurch ausgezeichnet, dass es ausserordentlich wenig in seine Ionen dissociiert ist und daher nicht die Reaktionen zeigt, die dem Ferrion und dem Fluorion zukommen. Es ist eine schwerlösliche weisse Verbindung, welche mit den Alkalifluoriden Verbindungen vom Typus des Kryoliths (S. 564) bildet, in denen die Alkalisalze eines dreiwertigen Ferrifluorions, FeF_6''', vorliegen.

Ferrisulfat, $Fe_2(SO_4)_3$, wird erhalten, wenn man zu einer Lösung von Ferrosulfat halb so viel Schwefelsäure setzt, als darin enthalten ist, und die Lösung unter Zusatz von Salpetersäure (zur Oxydation des Ferroions in Ferriion) eindampft. Es bleibt nach dem Erhitzen des Rückstandes schliesslich ein gelblichweisses Pulver übrig, das sich in Wasser scheinbar nicht lösen will; lässt man es aber längere Zeit unter Wasser, so geht es reichlich in Lösung und man kann ziemlich konzentrierte Lösungen herstellen. Es ist also ein Salz mit sehr geringer Lösungsgeschwindigkeit.

Die Lösungen sehen braunrot aus, werden aber um so blasser gefärbt, je mehr freie Säure man zufügt. Dies rührt von der vorhandenen Hydrolyse her, die durch freie Säure zurückgedrängt wird. Starke Verdünnung lässt wieder die Hydrolyse steigen.

Mit Kalium- oder Ammoniumsulfat krystalliert Ferrisulfat zu Alaunen zusammen, die den Namen Eisenalaun führen. Das Salz erscheint in Oktaëdern, die gewöhnlich (wahrscheinlich durch eine Spur Mangan) violett aussehen; rein ist es fast farblos, etwas gelblich. Man benutzt gewöhnlich Eisenalaun, wenn es sich um die Anwendung eines Ferrisalzes handelt, und Ferrichlorid aus irgend einem Grunde ausgeschlossen ist.

Ferrirhodanid, $Fe(SCN)_3$, ist ein in Wasser äusserst leicht lösliches Salz, das im nichtdissociierten Zustande tief rotbraun gefärbt ist. Man kann daher die geringsten Mengen Ferriion erkennen, wenn man zu der Lösung einen Überschuss von Rhodanion, z. B. Kaliumrhodanid setzt. Da die Reaktion von dem nichtdissociierten Ferrirhodanid herrührt (denn sowohl Rhodanion wie Ferriion ist farblos, bez. schwach gefärbt), so wird sie um so deutlicher werden, je mehr von der nichtdissociierten Verbindung unter sonst gleichen Umständen vorhanden ist.

* Diesen Zweck erreicht man zunächst durch einen grossen Überschuss von Rhodanion. Setzt man zu einer Lösung, die nur sehr wenig Ferriion enthält, nur die äquivalente Menge Rhodanion, so entsteht nur eine schwache Färbung, die um so stärker wird, je mehr man die Konzentration des Rhodanions vermehrt. Ferner wird die Reaktion deutlicher, wenn man die Flüssigkeit mit Äther schüttelt. Ferrirhodanid ist im nichtdissociierten Zustande in Äther löslich; der vorhandene nichtdissociierte Teil geht daher zunächst grösstenteils in den Äther über; es bildet sich neue Verbindung in der wässerigen Lösung, die wieder in den Äther übergeht, und beim schliesslichen Gleichgewicht ist viel mehr nichtdissociiertes Ferrirhodanid im Äther vorhanden, als vorher in der wässerigen Lösung war. Die Folge ist eine entsprechende Steigerung in der Empfindlichkeit der Reaktion.

* Setzt man eine konzentrierte Lösung von Natrium- oder Ammoniumsulfat zu einer Flüssigkeit, die durch Ferrirhodanid rot gefärbt ist, so wird die rote Farbe schwächer und verschwindet schliesslich ganz. Dies rührt daher, dass durch das reichlich vorhandene Sulfation das Ferriion zur Bildung nichtdissociierten Ferrisulfats, das ungefärbt ist, verbraucht wird. Salze einbasischer Säuren wirken nicht so stark, da allgemein die Ferrisalze mehrbasischer Säuren viel weniger dissociiert sind, als die einbasischer. Sehr stark wirken Fluoride (S. 584).

Andere Ferrisalze. Ferriacetat ist ein unbeständiges Salz, dessen Verhalten aus analytischen Gründen von Interesse ist. Setzt man zu der Lösung eines Ferrisalzes Natriumacetat (oder Acetation in irgend einer anderen Gestalt), so färbt sich die Flüssigkeit dunkelrot vom entstehenden nichtdissociierten Ferriacetat. Man benutzt diese Erscheinung

als Reagens für Essigsäure, doch giebt es noch eine Anzahl anderer Anionen, welche ähnliche Färbungen hervorbringen, so dass die Reaktion nicht eindeutig ist. Erhitzt man die rote Lösung, so wird sie trübe und es entsteht ein Niederschlag von basischem Acetat, welcher alles Eisen enthält. Man kann auf solche Weise Eisen (im Ferrizustande) aus sauren Lösungen fällen, was für manche Trennungen von Bedeutung ist.

* Lässt man die Flüssigkeit mit ihrem Niederschlage wieder kalt werden, so färbt sie sich langsam wieder rot und das Eisen beginnt in Lösung zu gehen. Man muss also den Niederschlag heiss abfiltrieren, wenn es sich um eine genaue Trennung handelt.

* Die Erklärung der Reaktion ist die gleiche, welche beim Aluminiumacetat (S. 563) angegeben worden ist. Da die Essigsäure eine schwache Säure ist (deren Wasserstoffion noch durch den Überschuss von Acetation aus dem beigefügten Natriumacetat weiter vermindert wird), so findet starke Hydrolyse statt, die in der Hitze so weit geht, dass Ferrihydroxyd, bez. basisches Acetat ausgefällt wird. Die Rückbildung bei niedriger Temperatur erfolgt wegen Verringerung der Hydrolyse.

Ferriphosphat, $FePO_4$, wird aus essigsaurer Ferrisalzlösung durch Zusatz von Natriumphosphat als ein weisser, schleimiger Niederschlag erhalten, der im Gegensatz zu den meisten anderen Phosphaten in Essigsäure nicht merklich löslich ist. Auch diese Eigenschaft findet analytische Anwendung.

Schwefelverbindungen des Eisens. Wird Eisen und Schwefel erhitzt, so entsteht eine schwarze Masse von der Zusammensetzung FeS, die wir als Ausgangsmaterial für die Gewinnung des Schwefelwasserstoffs kennen gelernt haben. Man kann sie in beliebigen Mengen herstellen, wenn man eine Eisenstange an einem Ende glühend macht, dieses in einen grossen Tiegel senkt und nun Schwefel in Stücken zufügt. Unter starker Erhitzung, die zum Schmelzen des Schwefeleisens führt, verbinden sich die beiden Elemente, und indem man gleichzeitig Schwefel zufügt und die Eisenstange nachschiebt, lässt sich die Darstellung fortführen.

* Ein wasserhaltiges Schwefeleisen von schwarzer Farbe bildet sich, wenn man Schwefel und Eisenfeilicht im Gewichtsverhältnis 32 : 56 vermischt, mit Wasser befeuchtet und sich selbst überlässt. Die Reaktion beginnt langsam, beschleunigt sich selbst durch die entstehende Wärme und kann bei grösseren Mengen so heftig werden, dass die Masse glühend wird. Derartige Versuche sind früher als die Nachahmung vulkanischer Erscheinungen vielfach angestellt worden; da aber die Lava der natürlichen Vulkane nicht aus Schwefeleisen besteht, so handelt es sich nur um eine äusserliche Ähnlichkeit.

Schwefeleisen wird von Säuren leicht in Ferrosalz und Schwefelwasserstoff zersetzt (S. 275) und entsteht daher nicht, wenn man Schwefelwasserstoff in Ferrosalzlösungen einleitet. Durch Schwefelammonium

entsteht dagegen in Ferrolösungen ein schwarzer Niederschlag von wasserhaltigem Schwefeleisen, der in feiner Verteilung grünschwarz aussieht und eine sehr empfindliche Reaktion auf Eisen ergiebt. An der Luft oxydiert sich das Schwefeleisen schnell, zunächst zu Ferrosulfat (S. 579), so dass man es nicht auf dem Filter auswaschen kann, ohne dass es sich zu lösen beginnt.

In der Natur kommt Schwefeleisen als Magnetkies in gelbbraunen, metallisch glänzenden Massen vor, die sehr nahe die Zusammensetzung des einfachen Schwefeleisens haben, aber stets einen kleinen Überschuss an Schwefel enthalten. Wie diese Abweichung vom Gesetz der konstanten Verbindungsverhältnisse zu deuten ist, ist noch nicht aufgeklärt.

Ein Schwefeleisen, dessen Zusammensetzung der des Eisenoxyds entspräche, also Fe_2S_3 wäre, ist für sich nicht bekannt. Dies ist eine auffallende Abweichung von der sonst sehr allgemeinen Regel, dass die Sauerstoffverbindungen und die Schwefelverbindungen übereinstimmende Zusammensetzung haben. Noch auffallender wird diese Abweichung dadurch, dass das in der Natur am häufigsten vorkommende Schwefeleisen die Zusammensetzung FeS_2 hat, welcher wieder keine Sauerstoffverbindung entspricht.

Leitet man Schwefelwasserstoff in eine Lösung von Ferrisalz, so tritt eine weisse Trübung ein, und die Flüssigkeit wird sauer. Die Trübung ist feinzerteilter Schwefel, und die Reaktion besteht darin, dass durch den Schwefelwasserstoff das vorhandene Ferrion zu Ferroion reduziert wird. Der Vorgang kann am einfachsten als eine Wechselwirkung von negativem Schwefelion mit positivem Ferriion aufgefasst werden, wobei ersteres seine Ladung ganz und das andere sie teilweise verliert: $2Fe^{\cdot\cdot\cdot} + S'' = 2Fe^{\cdot\cdot} + S$. Das zum Schwefelwasserstoff gehörige Wasserstoffion bedingt das Auftreten der sauren Reaktion.

Das zweifache Schwefeleisen, FeS_2, heisst als Mineral Eisenkies oder Schwefelkies und stellt messinggelbe Krystalle des regulären Systems dar, die sehr häufig vorkommen (z. B. als Einschlüsse in fast allen Steinkohlen). Eisenkies ist ein wichtiges Ausgangsmaterial für die Gewinnung von Schwefelsäure; er wird zu diesem Zwecke in besonders gebauten Öfen geröstet, d. h. unter Luftzutritt erhitzt, und verbrennt dann ohne weitere Wärmezufuhr zu Eisenoxyd, das zurückbleibt, und Schwefeldioxyd, welches entweicht: $4FeS_2 + 11O_2 = 2Fe_2O_3 + 8SO_2$. Durch Erhitzen bei Luftabschluss verliert er einen Teil seines Schwefels.

Eisensäure und Ferrate. Wenn man ein Gemisch von Eisen und Salpeter erhitzt, so verbrennt es unter starker Reaktion. Löst man das Produkt nach dem Abkühlen (nicht im heissen Zustande) in Wasser auf, so erhält man eine dunkelrot gefärbte Flüssigkeit, die indessen nur wenig haltbar ist, da sie schnell farblos wird und dabei Flocken von Eisenoxyd fallen lässt. Eine ähnlich aussehende Flüssigkeit erhält man durch Elektrolyse von Kalilauge mit einer Anode von Gusseisen, ferner wenn man durch Kalilösung, in der sich Ferrihydroxyd befindet, Chlorgas leitet.

Die rote Farbe rührt von einer geringen Menge eines Salzes her, dessen Zusammensetzung K_2FeO_4 ist, und das daher das **Anion** FeO_4'' enthält. Das Salz ist in Lösung sehr zersetzlich, indem es Sauerstoff verliert. Beim Ansäuern geht die Zersetzung augenblicklich vor sich. Das eisensaure Kalium oder Kaliumferrat ist im festen Zustande etwas beständiger; es ist isomorph mit Kaliumsulfat, K_2SO_4.

Cyanverbindungen des Eisens. Bereits bei der Beschreibung des Cyankaliums ist erwähnt worden, dass dieses sich mit Eisen zu gut krystallisierenden und beständigen Verbindungen vereinigt. Diese weisen sich als Salze zusammengesetzter Anionen aus, die zwar Eisen enthalten, aber die gewöhnlichen Eisenreaktionen nicht zeigen. Da die „Eisenreaktionen" die Reaktionen des Ferro- und Ferriions sind, so ist daraus zu schliessen, dass diese nicht, oder doch nur in verschwindend geringer Konzentration zugegen sind.

Man erhält die Verbindungen sehr leicht, wenn man ein Alkalicyanid auf Eisen oder irgend eine Eisenverbindung einwirken lässt. Mit metallischem Eisen geht die Reaktion unter Entwickelung von Wasserstoff und Bildung von Kaliumhydroxyd vor sich, nach der Gleichung: $6KCN + Fe + 2H_2O = K_4Fe(CN)_6 + 2KOH + H_2$. Nimmt man irgend ein Eisensalz, so entsteht das entsprechende Kaliumsalz. Es ist dabei gleichgültig, ob das Eisensalz löslich ist oder nicht, da Cyankalium unter allen Umständen lösend wirkt.

Aus der Lösung erhält man beim Einengen das Salz in Gestalt hellgelber wasserhaltiger Krystalle von der Zusammensetzung $K_4Fe(CN)_6 + 3H_2O$, die eine blassgelbe Lösung geben. Wie die Formel angiebt, handelt es sich um das Kaliumsalz einer vierbasischen Säure $H_4Fe(CN)_6$, welche Ferrocyanwasserstoffsäure heisst; das Kaliumsalz heisst demgemäss Ferrocyankalium. Bekannter ist es unter seinem alten Namen gelbes Blutlaugensalz, so genannt wegen seiner Farbe und weil es zuerst durch Verkohlen von Blut und Auslaugen des Rückstandes gewonnen wurde.

Ebensowenig wie die Reaktionen des Eisens zeigen die Ferrocyansalze die Reaktionen des Cyans; insbesondere sind sie nicht giftig, während das Cyanion dies in hohem Grade ist. Dies ist ein weiterer Beweis, dass die Bestandteile dieses Salzes nicht nebeneinander bestehen, wie bei gewöhnlichen Doppelsalzen, sondern sich zu einem neuen Anion $Fe(CN)_6''''$ vereinigt haben.

Setzt man zu einer konzentrierten Lösung des Kaliumsalzes starke Salzsäure, so fällt ein weisser, meist etwas bläulich erscheinender krystallinischer Niederschlag aus, der die Zusammensetzung $H_4Fe(CN)_6$ hat und somit die Ferrocyanwasserstoffsäure ist. Diese löst sich leicht in Wasser zu einer stark sauer reagierenden Flüssigkeit, die indessen nicht sehr beständig ist, sondern unter Abscheidung eines blauen Niederschlages eine verwickelte Zersetzung erfährt.

Die Ferrocyanwasserstoffsäure vereinigt sich mit allen Basen zu entsprechenden Salzen, von denen die der Alkalimetalle leichtlöslich sind; die der Erdalkalimetalle sind zum Teil ziemlich schwer löslich, und die der Schwermetalle sind praktisch unlöslich. Die letzteren zeigen meist auffallende Färbungen und dienen daher zur Erkennung einiger Metalle.

Setzt man Ferrocyankaliumlösung zu einer Lösung, welche Ferroion enthält, so entsteht ein weisser Niederschlag, das Ferrosalz der Ferrocyanwasserstoffsäure, $Fe_2Fe(CN)_6$. Für diesen Niederschlag gilt ähnliches, wie es S. 577 für das Ferrohydroxyd gesagt worden ist. Er ist nur bei Ausschluss von Sauerstoff weiss zu erhalten, und die geringste Menge freien Sauerstoffs oder eines Oxydationsmittels färbt ihn blau, indem sich die gleich zu erwähnende Ferriverbindung bildet. Man bedient sich daher dieses Niederschlags, um die Abwesenheit von freiem Sauerstoff, z. B. in Gasen, nachzuweisen, und er ist für diesen Zweck eine der empfindlichsten Proben.

Es ist zu beachten, dass die beiden Anteile Eisen in dieser Verbindung sich ganz verschieden verhalten. Während zwei Drittel als Ferroion in das Salz eingetreten sind und sich demgemäss verhalten, reagiert das letzte Drittel abweichend. Übergiesst man z. B. den weissen Niederschlag mit Kalilösung, so wird er zersetzt, es wird Ferrohydroxyd abgeschieden, und in der Flüssigkeit findet sich Ferrocyankalium. Zwei Drittel des Eisens gehen also in den Niederschlag, das letzte Drittel geht in Lösung; die Ferrocyankaliumlösung wird durch Kali weiter nicht beeinflusst.

Bringt man Ferrocyanion mit Ferriion (anstatt Ferroion) zusammen, so entsteht das Ferrisalz der Ferrocyanwasserstoffsäure. Da Ferriion dreiwertig und Ferrocyanion vierwertig ist, so erfordert das neutrale Salz auf vier Verbindungsgewichte Ferriion drei Verbindungsgewichte Ferrocyanion, und die Formel des Salzes ist $Fe_4[Fe(CN)_6]_3$ oder in Summa $Fe_7(CN)_{18}$. Die Verbindung ist ein tief blau gefärbter Niederschlag, dessen Farbe schon bei sehr geringen Mengen deutlich erkennbar ist und daher eine sehr empfindliche Reaktion auf Ferriion ergiebt. Er wird wegen seiner schönen Farbe technisch hergestellt und unter dem Namen Berlinerblau oder Preussischblau in den Handel gebracht. Bei seiner Anwendung ist zu beachten, dass er zwar gegen Säuren unempfindlich ist, durch Basen aber entfärbt und zersetzt wird.

Diese Zersetzung durch Basen beruht auf ganz ähnlichen Vorgängen, wie sie eben geschildert worden sind. Behandelt man das Ferriferrocyanid, wie dieses Salz heissen muss, mit Kali, so wird Kaliumferrocyanid zurückgebildet und Ferrihydroxyd abgeschieden: $Fe_4[Fe(CN)_6]_3 + 12\,KOH = 3\,K_4Fe(CN)_6 + 4\,Fe(OH)_3$. Wieder verhalten sich die beiden Anteile des Eisens in der Verbindung verschieden.

*Ähnliche Vorgänge dienen im grossen zur Gewinnung des Blutlaugensalzes. Man entzieht in den Gasfabriken dem rohen Leuchtgase

seinen Schwefelwasserstoffgehalt durch Überleiten über ein Gemisch von Kalk und Eisenvitriol; der Schwefelwasserstoff geht dabei in Schwefeleisen über. Gleichzeitig ist in dem rohen Gase Cyanammonium in geringer Menge vorhanden, welches sich in der Gasreinigungsmasse in Cyancalcium und weiter in Ferrocyancalcium verwandelt. Dieses Salz wird, nötigenfalls unter Zusatz von Kalk, mit Wasser ausgezogen und durch Chlorkalium und Kaliumkarbonat in das Kaliumsalz übergeführt. Das Schwefeleisen geht durch freiwillige Oxydation an der Luft wieder in Ferrosulfat über, und auf erneuten Kalkzusatz ist die Reinigungsmasse wieder gebrauchsfähig oder „regeneriert".

Auf den eben beschriebenen Reaktionen beruht auch der S. 424 erwähnte Nachweis geringer Mengen Cyanwasserstoffsäure. Man übersättigt die Lösung mit Kali oder Natron, um ein Alkalicyanid zu bilden, und setzt dann ein Eisensalz zu; dadurch entsteht gemäss S. 588 Ferrocyankalium; das Eisensalz muss im Überschuss vorhanden sein. Wird nun die Flüssigkeit angesäuert, so reagiert das Ferrocyanion auf das in Lösung tretende Ferriion, und es schlägt sich Berlinerblau nieder. Ist die Cyanmenge sehr klein, so bleibt das Berlinerblau kolloidal gelöst, und man erhält eine blaue klare Flüssigkeit.

Während Ferrocyanion in der Kälte sehr beständig ist, zersetzt es sich in der Glühhitze und geht in einfachere Verbindungen über. Blutlaugensalz schwärzt sich beim Schmelzen, es entwickelt sich Stickstoff, Kohlenstoffeisen scheidet sich ab, und die geschmolzene Masse besteht wesentlich aus Cyankalium: $K_4Fe(CN)_6 = 4KCN + FeC_2 + N_2$. Dies ist früher die gewöhnliche Darstellung des Cyankaliums gewesen, doch verliert man dabei ein Drittel des Cyans. Um das zu vermeiden, schmilzt man gegenwärtig das sorgfältig getrocknete Blutlaugensalz mit Natrium. Dann scheidet sich Eisen ab, und man erhält ein Gemenge von Cyankalium und Cyannatrium, das für die meisten Anwendungen ebenso brauchbar ist, wie das reine Cyankalium, da es bei diesen Anwendungen auf das Cyanion, nicht auf das Kaliumion ankommt. Die Reaktion wird durch die Gleichung $K_4Fe(CN)_6 + 2Na = 4KCN + 2NaCN + Fe$ dargestellt. Die leichtflüssige Schmelze lässt sich vom ausgeschiedenen Eisen viel leichter abgiessen, als beim alten Verfahren das Cyankalium von Kohleeisen.

Unter dem Einflusse der Säuren zerfällt auch die Ferrocyanwasserstoffsäure bei gelinder Erwärmung. Wenn man Blutlaugensalz mit verdünnter Schwefelsäure destilliert, so geht Cyanwasserstoff über, während etwa die Hälfte des Cyans in Gestalt einer hellblauen Verbindung, die dem Ferroferrocyanid (S. 589) nahe steht, zurückbleibt. Die Zersetzung ist zu verwickelt, um sie durch eine einfache Gleichung darzustellen. Gegenwärtig, wo man nahezu reines Cyankalium leicht im Handel erhält, ist es einfacher, dieses mit verdünnter Säure zu zersetzen, wenn man Blausäure herstellen will.

Ferricyanverbindungen. Wird die Lösung des gelben Blutlaugensalzes mit oxydierenden Mitteln behandelt, so färbt sie sich dunkel braungrün, und aus der eingedampften Flüssigkeit krystallisiert ein dunkelrot gefärbtes, wasserfreies Salz heraus, das die Zusammensetzung $K_3Fe(CN)_6$ hat und sich in Wasser leicht mit intensiv gelber Farbe löst. Die Lösung zersetzt sich indessen ziemlich schnell, während das trockene Salz beständig ist.

Benutzt man als Oxydationsmittel Chlor, so lässt sich der Vorgang folgendermassen schreiben: $2K_4Fe(CN)_6 + Cl_2 = 2K_3Fe(CN)_6 + 2KCl$, oder wenn man nur die beteiligten Ionen schreibt: $2Fe(CN)_6'''' + Cl_2 = 2Fe(CN)_6''' + 2Cl'$.

Wie man aus diesen Formeln ersieht, ist das Anion des neuen Salzes ebenso zusammengesetzt, wie das des alten, nämlich $Fe(CN)_6$, und der Unterschied besteht darin, dass das neue Anion dreiwertig ist, während das alte vierwertig war. Es ist also ein ganz ähnlicher Unterschied vorhanden, wie zwischen dem Ferro- und dem Ferriion, die auch bei gleicher Zusammensetzung sich durch ihre Ionenladung unterschieden. Und da eine Vermehrung der positiven Ladung einer Verminderung der negativen gleichwertig ist, so entsprechen sich

Ferroion $Fe^{\cdot\cdot}$ und Ferrocyanion $Fe(CN)_6''''$
Ferriion $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ und Ferricyanion $Fe(CN)_6'''$,

wie dies auch im Namen zum Ausdruck gekommen ist.

Die allgemeinen Eigenschaften der Ferricyanide sind denen der Ferrocyanide ähnlich. Auch in diesen Verbindungen sind weder die Reaktionen des Ferriions, noch die des Cyanions zu erkennen. Die Reaktionen mit Eisensalzen sind dagegen etwas abweichend.

Treffen Ferroion und Ferricyanion zusammen, so entsteht ein blauer Niederschlag, der dem Berlinerblau sehr ähnlich ist, aber eine etwas andere Zusammensetzung hat. Denn das entstehende Salz, das Ferroferricyanid, hat die Zusammensetzung $Fe_3[Fe(CN)_6]_2$, also in Summa $Fe_5(CN)_{12}$. Er enthält also auf ein Eisen 2·40 Cyan, während Berlinerblau auf ein Eisen 2·53 Cyan hat.

Mit Ferrisalzen entsteht kein Niederschlag, sondern die Flüssigkeit färbt sich nur etwas dunkler. Ferriferricyanid ist in Wasser löslich und im nichtdissociierten Zustande dunkel gefärbt.

Mit konzentrierter Salzsäure kann man aus der Lösung der Salze Ferricyanwasserstoffsäure, $H_3Fe(CN)_6$, abscheiden, die man als leicht zersetzliche, in Wasser sehr leicht lösliche braune Nadeln gewinnt.

Durch Alkalien wird die blaue Ferroverbindung ebenso wie Berlinerblau zersetzt, denn es entsteht Ferrocyankalium und Eisenhydroxyd, statt Ferricyankalium und Ferrohydroxyd, die man erwarten sollte. Dies rührt daher, dass das primär entstehende Ferricyankalium durch das Ferrohydroxyd, welches ein sehr starkes Reduktionsmittel ist, zu der Ferroverbindung reduziert wird, während das Ferrohydroxyd in Ferrihydroxyd übergeht.

Andere komplexe Verbindungen. Ausser mit dem Cyan vermag das Eisen noch mit vielen anderen Stoffen komplexe Verbindungen zu bilden, welche zusammengesetzte eisenhaltige Ionen enthalten und daher die Reaktionen der Eisenionen nicht oder nur unvollkommen geben. Die Beschreibung der meisten derartigen Stoffe muss hier übergangen werden; nur einzelne, die aus besonderen, namentlich analytischen Gründen wichtig sind, können erwähnt werden.

Hier sind zunächst die Verbindungen zu nennen, die entstehen, wenn man Stickoxyd oder höhere Sauerstoffverbindungen des Stickstoffs mit Ferrosalzen zusammenbringt. Die letzteren werden dann zu Stickoxyd reduziert, und dieses verbindet sich mit dem Ferroion zu einem komplexen Ion $FeNO^{\cdot\cdot}$. Dieses ist indessen ziemlich unbeständig, denn schon durch Siedenlassen der Lösung wird es gespalten, indem Stickoxyd entweicht und Ferroion zurückgebildet wird. Man bedient sich dieses Verhaltens zur Herstellung von reinem Stickoxyd aus gemischten Gasen. Auch beruht hierauf ein analytischer Nachweis des Stickoxyds und der höheren Sticksauerstoffverbindungen (S. 331).

Ferner bilden komplexe Eisenanionen die Verbindungen des Ferrihydroxyds mit Hydroxyl enthaltenden organischen (und auch einigen unorganischen) Stoffen, die S. 582 erwähnt worden sind. Sie werden dadurch erkannt, dass ihre Lösungen durch Alkalien nicht gefällt werden.

Oxalate des Eisens. Zu den komplexen Verbindungen muss man auch die Oxalate des Eisens rechnen, die durch die Abweichung ihrer Farbe von den gewohnten Farben der Ferro- und Ferriverbindungen von jeher als ein chemisches Rätsel gegolten haben.

Setzt man zu einem Ferrosalz freie Oxalsäure, so fällt ein krystallinischer Niederschlag von Ferrooxalat, der in Wasser schwerlöslich ist. Im Gegensatze zu den anderen Ferrosalzen ist er nicht grünlich, sondern rotgelb wie ein Ferrisalz gefärbt. In einem Überschuss von Kaliumoxalat ist er mit stark gelbroter Farbe löslich und aus der Lösung kann man das Salz $K_2Fe(C_2O_4)_2$ in Krystallen erhalten. Es bildet sich also in der Lösung ein Salz des komplexen Ferrooxalions, $Fe(C_2O_4)_2''$.

* Man benutzt die Lösung des Kaliumferrooxalats, die man im Augenblicke des Gebrauches durch Vermischen der Lösungen von Eisenvitriol und neutralem Kaliumoxalat herstellt, wegen ihrer kräftigen reduzierenden Eigenschaften in der Photographie zum Entwickeln der Bromsilberplatten.

Feuchtes Ferrihydroxyd löst sich in Oxalsäure leicht zu einer Flüssigkeit auf, die, wieder im Gegensatze zu den anderen Ferrisalzen, grün gefärbt ist. Die Farbe ist indessen schön smaragdgrün und nicht blassgrünlich, wie die der Ferrosalze. Aus der Lösung kann man schlecht krystallisierendes Ferrioxalat erhalten, das sehr zersetzlich ist. Wird dagegen ein anderes Oxalat zugefügt, so erhält man schön krystallisierende, grüngefärbte Salze des komplexen Ferrioxalions, $Fe(C_2O_4)_3'''$, z. B. das Kaliumsalz $K_3Fe(C_2O_4)_3$.

Die (gleichfalls grüngefärbten) Lösungen dieser Salze haben in hohem Masse die Eigenschaft der Lichtempfindlichkeit. Eine Lösung des Ferrioxalats scheidet im Sonnenlichte fast augenblicklich einen gelben Niederschlag von Ferrooxalat ab und es entwickelt sich Kohlendioxyd: $Fe_2(C_2O_4)_3 = 2\,Fe(C_2O_4) + 2\,CO_2$. Ähnlich verhalten sich die Salze der Ferrioxalsäure, die in die entsprechenden Ferrooxalsäuresalze übergehen: $2\,K_3Fe(C_2O_4)_3 = 2\,K_2Fe(C_2O_4)_2 + K_2C_2O_4 + 2\,CO_2$. Man bedient sich dieser Erscheinungen zur Herstellung von Lichtbildern, insbesondere für Platinbilder, indem man durch Belichtung unter einem „Negativ" eine abgestufte Reduktion eintreten lässt und das entstandene Kaliumferrooxalat zur Reduktion von Platin aus einer vorhandenen Verbindung benutzt. Auch als „chemisches Photometer", d. h. als Apparat für die Messung der Stärke des chemisch wirksamen Lichtes hat man die Lösung benutzt. Doch sind die Ergebnisse, abgesehen von anderen Einwänden, dadurch nur von geringem Werte, dass jeder lichtempfindliche Stoff sein besonderes Gebiet der Lichtwellen hat, die er absorbiert und zu chemischen Reaktionen verwertet. Eine „chemische Lichtstärke" im absoluten Sinne giebt es also gar nicht, und jedes chemische Photometer giebt nur die Stärke eines bestimmten, von seiner Natur abhängigen Strahlengebietes in dem der Untersuchung unterworfenen Lichte an.

Eisencarbonyle. Kohlenoxyd verbindet sich mit Eisen zu sehr merkwürdigen Verbindungen, welche sich langsam bilden, wenn beide Bestandteile bei gewöhnlicher oder wenig erhöhter Temperatur miteinander in Berührung kommen. Es entstehen hierbei verschiedene Stoffe, die 4 bis 7 CO auf 1 Fe enthalten und leicht flüchtig sind, so dass sie sich dem überschüssigen Kohlenoxyd gasförmig beimischen. Ihre Bildungsgeschwindigkeit ist so klein, so dass auch bei Anwendung von feinverteiltem Eisen mit grosser Oberfläche nur sehr geringe Mengen entstehen, die schwer zu isolieren und rein darzustellen sind.

* In eisernen Leitungsröhren, welche kohlenoxydreiches Gas führen, entstehen merkliche Mengen dieser Verbindungen, namentlich wenn die Röhrleitungen lang sind und das Kohlenoxyd daher Zeit hat, sich mit dem Eisen zu verbinden. Während für die gewöhnlichen Anwendungen diese Spuren von Eisen in dem Gase ohne Belang sind, haben sie sich als eine grosse Unbequemlichkeit bei der Anwendung solchen Gases für Gasglühlicht erwiesen, da das bei der Verbrennung entstehende Eisenoxyd sich an die Glühstrümpfe setzt und deren Leuchtkraft schädigt.

Ein besser gekanntes Beispiel solcher Verbindungen wird beim Nickel beschrieben werden.

Katalytische Wirkungen des Eisens. Sowohl im Ionenzustande, wie in zahlreichen Verbindungen hat das Eisen häufig sehr erhebliche katalytische Wirkungen, insbesondere auf Oxydationsvorgänge. Um sich hiervon eine Anschauung zu bilden, braucht man nur verdünnte Lösungen von Wasserstoffperoxyd mit Jodwasserstoff, oder besser Jodkalium plus

Essigsäure zusammenzubringen. Es findet eine langsam verlaufende Reaktion statt, bei welcher Jod frei wird, das man durch Stärke sichtbar machen kann. Setzt man eine ganz geringe Menge irgend eines Ferrosalzes zu, so tritt die Bläuung unverhältnismässig viel schneller ein. Ähnliche Beschleunigungen sind bei vielen anderen Reaktionen nachgewiesen.

Zur Zeit sind allgemeinere Gesetzmässigkeiten über diese Verhältnisse nicht bekannt. Doch ist es wichtig, sie zu kennen, da von ihnen wahrscheinlich die physiologische Bedeutung des Eisens abhängt. Sowohl in den roten Blutkörperchen, wie in dem grünen Farbstoff der assimilierenden (d. h. das Kohlendioxyd im Lichte reduzierenden) Pflanzenzellen ist die Gegenwart des Eisens gefunden worden, und wenn wir gegenwärtig auch nicht im stande sind, die hier vorhandenen Beziehungen gesetzmässig auszusprechen, so weist doch die erwähnte Thatsache auf eine wichtige Forschungsrichtung hin.

Metallurgie des Eisens. Da keine erheblichen Massen metallischen Eisens in der Natur vorkommen, so müssen die sehr grossen Mengen dieses Metalls, welche die Industrie verbraucht, aus den Verbindungen hergestellt werden. Hierzu dienen fast ausschliesslich die Sauerstoffverbindungen, welche durch Kohle reduziert werden.

Diese Reduktion geschieht hauptsächlich im Hochofen, der einen langeiförmigen gemauerten Raum darstellt, in welchen von oben abwechselnde Schichten von Eisenerz und Kohle nebst den für die Erzielung einer leichtflüssigen Schlacke erforderlichen „Zuschlägen“ gebracht werden. An den untersten Teil des Ofens setzt sich ein schmaler cylindrischer Raum, in welchen erhitzte Luft eingeblasen wird und wo das geschmolzene Eisen sich sammelt.

Die Änderungen, welche das Erz in einem solchen Ofen erfährt, sind ziemlich mannigfaltig. In den oberen Teilen wird es nur erhitzt, wobei aus wasserhaltigen Erzen Wasser, aus Ferrokarbonat Kohlendioxyd ausgetrieben wird, und die Erze in Eisenoxyd bez. Eisenoxyduloxyd übergeführt werden. Dieses wird in den heisseren Tiefen des Ofens durch das reichlich vorhandene Kohlenoxyd zu metallischem Eisen reduziert. Da die Temperatur bei weitem nicht hoch genug ist, um das Metall zu schmelzen, senkt sich das reduzierte schwammige Eisen mit überschüssiger Kohle in den untersten Teil des Ofens, wo durch die Verbrennung der Kohle im heissen Gebläsewinde die höchste Temperatur erreicht wird. Hier verbindet sich das Eisen mit Kohlenstoff und schmilzt als Guss- oder Roheisen zusammen, um sich auf der Sohle des Ofens zu sammeln.

Von dort wird es von Zeit zu Zeit abgelassen und entweder in längliche Blöcke geformt oder zur Herstellung von Gusswaren verwendet. Die gleichzeitig gebildete Schlacke, wesentlich ein Gemenge verschiedener Silikate, schwimmt auf dem geschmolzenen Eisen und kann durch einen Überlauf beständig abfliessen.

Das auf solche Weise erhaltene Roheisen enthält ausser etwa 4 % Kohlenstoff noch Silicium, Phosphor, Schwefel, auch wohl Mangan in wechselnden Mengen. Für seine Umwandlung in Schmiedeeisen und Stahl muss nicht nur sein Kohlenstoffgehalt vermindert werden, sondern die anderen Beimengungen, welche den Wert dieser anderen Eisenarten sehr vermindern, müssen möglichst entfernt werden.

Hierzu dienen verschiedene Verfahren, welche sich nur in der technischen Ausführung unterscheiden, chemisch aber alle auf dasselbe herauskommen: dass nämlich diese fremden Stoffe durch Oxydation entfernt werden. Am durchsichtigsten sind die chemischen Verhältnisse bei dem gegenwärtig vorherrschenden Verfahren nach Bessemer.

Das Eisen wird im geschmolzenen Zustande in ein grosses birnenförmiges Gefäss gebracht, und es wird erhitzte Luft durch das flüssige Eisen geblasen. Dann verbrennen die Verunreinigungen schneller, als das Eisen, und ihre Oxydationsprodukte entfernen sich gasförmig, bez. gehen in die gleichzeitig gebildete Schlacke. Während sich auf diese Weise Kohle, Silicium und Schwefel leicht entfernen lassen, gelang die Ausscheidung des Phosphors nicht, solange man eine wesentlich aus Thon bestehende Auskleidung des Gefässes anwendete. Erst als diese durch eine basische, aus Kalk oder Magnesia bestehende ersetzt wurde, wodurch der Phosphor als entsprechendes Phospat in die Schlacke geht, ist es auch möglich geworden, aus phosphorreichem Roheisen gutes Schmiedeeisen, bez. Stahl zu gewinnen. Die dabei entstehende phosphorsäurereiche Schlacke dient als wichtiges Düngemittel in der Landwirtschaft (S. 533), und wird nach dem Erfinder des Verfahrens Thomasschlacke genannt.

Man kann den Verlauf der Entkohlung nach dem Bessemerverfahren, der sich in sehr kurzer Zeit abspielt, durch die spektrale Beobachtung der dabei entstehenden Flamme kontrollieren und an der gewünschten Stelle unterbrechen. Lässt man noch 2 Prozent Kohlenstoff im Eisen, so entsteht Stahl; entfernt man den Kohlenstoff bis auf 1 % und weniger, so erhält man eine Art Schmiedeeisen, die man Flusseisen nennt.

Achtundzwanzigstes Kapitel.

Mangan.

Allgemeines. Das Element Mangan steht dem Eisen sehr nahe. Es unterscheidet sich von ihm in solchem Sinne, dass es leichter oxydierbar ist und die höheren Verbindungen bei ihm leichter entstehen, als beim Eisen. Im übrigen sind die entsprechenden Verbindungen des Mangans und Eisens einander sehr ähnlich und vielfach isomorph.

In der Natur kommt Mangan zwar sehr verbreitet, aber weit weniger reichlich vor, als Eisen. Man findet es hauptsächlich als Manganperoxyd, MnO_2, dessen vielfache Anwendungen uns wiederholt entgegengetreten sind.

In chemischer Beziehung ist Mangan durch eine ausserordentlich grosse Mannigfaltigkeit seiner Verbindungen gekennzeichnet. Es bildet nicht weniger als fünf verschiedene Oxydationsstufen, von denen die unteren Basen, die oberen Säuren bilden; demgemäss giebt es eine entsprechend grosse Anzahl verschiedener manganhaltiger Salze. Dadurch zeigt es sehr mannigfaltige Verwandtschafts- und Isomorphiebeziehungen; während die niederste Verbindungsreihe sich dem Magnesium anschliesst, sind bei den folgenden Isomorphiebeziehungen mit Aluminium, Titan, Schwefel und Chlor vorhanden.

Das Verbindungsgewicht des Mangans ist $Mn = 55{\cdot}0$.

Metallisches Mangan. Reines Mangan war früher wenig bekannt. Das Metall schmilzt noch schwerer als Eisen, und verbindet sich wie dieses bei hoher Temperatur mit Kohle, so dass das durch Reduktion der Sauerstoffverbindungen mit Kohle erhaltene Element immer ziemlich viel Kohlenstoff enthielt. Durch Reduktion mit Aluminium nach dem Verfahren von Goldschmidt kann man jetzt leicht kohlefreies Mangan herstellen, und es ergiebt sich dabei als ein rötlichgraues, glänzendes Metall, das härter als Eisen ist und sich an der Luft recht gut hält, während das früher bekannte kohlenstoffhaltige Metall sich sehr schnell oxydiert. Von Säuren wird es sehr leicht gelöst und nimmt in dieser Beziehung unter den Schwermetallen wohl die erste Stelle ein; sogar in verdünnter Essigsäure entwickelt es stürmisch Wasserstoff. Bei der Auflösung entsteht das entsprechende Manganosalz.

Mangan wird im reinen Zustande nicht benutzt, wohl aber in grossen Mengen als Zusatz zum Eisen. Das weisse Roheisen (S. 573) enthält gewöhnlich grössere oder geringere Mengen davon. Ein solches Eisen eignet sich besonders für die Bearbeitung nach dem Bessemerverfahren, da die grosse Oxydationswärme des Mangans die Erhaltung der nötigen hohen Temperaturen erleichtert.

Manganoion. Die erste Reihe von Verbindungen, die das Mangan bildet, leitet sich von dem zweiwertigen Ion $Mn^{\cdot\cdot}$ ab, welches in vielen Beziehungen Ähnlichkeit mit dem Magnesiumion hat. Manganoion hat eine blassrötliche Farbe, keine besonderen physiologischen Wirkungen, und seine Bildungswärme ist 210 J.

Manganohydroxyd, $Mn(OH)_2$, erhält man als einen rötlichweissen Niederschlag, wenn man eine Manganolösung mit Alkalien fällt. An der Luft wird dieser Niederschlag schnell braun, indem er in Manganihydroxyd, $Mn(OH)_3$, übergeht. Durch überschüssige Alkalien wird er nicht gelöst, dagegen durch Ammoniaksalze. Der Grund ist genau derselbe, wie bei Magnesiumhydroxyd (S. 542); auch der Betrag der Löslichkeit ist annähernd der gleiche. Nur verhält sich die ammoniakalische

Lösung insofern anders, als sie an der Luft schnell braun und trübe wird. Dies liegt an der Aufnahme von Sauerstoff, durch welche sich Manganihydroxyd bildet, welches eine viel zu schwache Base ist, als dass es in Ammoniaksalzen löslich wäre.

Durch Erhitzen des Karbonats oder durch heisse Fällung erhält man das Anhydrid, Manganoxydul MnO in Gestalt eines grünlichen Pulvers.

Von den Manganosalzen sei zunächst das Chlorid, $MnCl_2$, erwähnt. Man erhält es in unreinem Zustande als Rückstand bei der Chlorbereitung aus Manganperoxyd oder Braunstein (S. 173). Es ist ein blassrötliches, leichtlösliches Salz, das mit $4\,H_2O$ krystallisiert.

Manganosulfat, $MnSO_4$, krystallisiert gewöhnlich in harten, rötlichen Krystallen mit $4\,H_2O$; ausserdem kann es mit $7\,H_2O$ in den Formen des Eisenvitriols, mit $5\,H_2O$ in denen des Kupfervitriols u. s. w. krystallisieren. Mit den Alkalisulfaten bildet es gleichfalls monokline Doppelsalze vom Typus $K_2SO_4 . MnSO_4 . 6\,H_2O$.

Manganokarbonat, $MnCO_3$, kann als rötlicher Niederschlag erhalten werden, wenn man Manganosalze mit Karbonaten fällt; dieser oxydiert sich an der Luft, doch viel weniger schnell, als das Hydroxyd. In der Natur kommt das Karbonat als Manganspat vor, der in Rhomboëdern auftritt, die mit denen des Kalkspats isomorph sind.

Mangansulfür, MnS, ist von den in wässeriger Lösung entstehenden Schwefelverbindungen der Schwermetalle das löslichste. Es wird schon durch Essigsäure zersetzt, kann also nicht durch Schwefelwasserstoff, sondern nur durch Schwefelalkalien aus den Manganolösungen gefällt werden. Nimmt man die Fällung in der Kälte vor, so erhält man einen schleimigen, fleischfarbenen Niederschlag (die einzige Schwefelverbindung, welche diese Farbe hat); aus konzentrierteren Lösungen und in der Hitze fällt unter noch nicht genauer bekannten Bedingungen zuweilen wasserfreies Mangansulfür als graugrünes Pulver. An der Luft oxydiert sich die Schwefelverbindung sehr schnell, so dass man sie mit einer Lösung von Schwefelammonium auswaschen muss, wenn man sich ihrer zur analytischen Abscheidung des Mangans bedient.

Manganoborat wird durch Fällung eines Manganosalzes mit Borax erhalten und als bräunliches Pulver in den Handel gebracht. Es wird in grossen Mengen zur Firnisbereitung verwendet. Dies beruht auf seinen katalytischen Eigenschaften. Es giebt gewisse Pflanzenöle, z. B. Leinöl, die an der Luft zu harzartigen Massen sich oxydieren. An den rohen Ölen geht diese Oxydation nur langsam vor sich; setzt man aber dem Öl unter Erhitzen eine kleine Menge (weniger als 1 Prozent) Manganoborat zu, so wird die Sauerstoffaufnahme stark katalytisch beschleunigt und man erhält ein schnell trocknendes Öl oder Firnis. Ferner hat Manganoion die Eigenschaft, die Wirkung gewisser organischer Katalysatoren, welche Oxydationen befördern, der „Oxydasen“, ausserordentlich zu steigern.

Die löslichen Manganosalze unterscheiden sich von den Ferrosalzen dadurch, dass sie sich in saurer Lösung nicht an der Luft oxydieren.

Manganiverbindungen. Durch Oxydation entstehen aus den Manganoverbindungen die Verbindungen des dreiwertigen Mangans oder die Manganiverbindungen. War schon beim Eisen mit dem entsprechenden Übergange eine sehr bedeutende Verminderung der basischen Eigenschaften verbunden, die sich in der beginnenden Hydrolyse der Salze aussprach, so ist beim Mangan der Unterschied noch bedeutend grösser. Die Hydrolyse der Manganiverbindungen in wässeriger Lösung ist so gross, dass solche überhaupt unbeständig sind und sich schnell unter Abscheidung von Manganihydroxyd, $Mn(OH)_3$, zersetzen.

Deshalb ist über die Eigenschaften des Ions $Mn^{\cdot\cdot\cdot}$ nur wenig bekannt. Seine Farbe scheint violettrot zu sein, und die dunkelbraune Farbe mancher Manganisalzlösungen ist die Folge der Hydrolyse, da das Manganihydroxyd dunkelbraun gefärbt ist.

In der Natur kommt das normale Hydroxyd nicht vor, wohl aber verschiedene Anhydride desselben. Das partielle Anhydrid $MnO(OH)$ heisst Manganit, das Mangansesquioxyd oder vollständige Anhydrid Mn_2O_3 ist dimorph und führt die Namen Braunit und Hausmannit.

Im festen Zustande sind einige Manganisalze als wohldefinierte Verbindungen bekannt. Man erhält das Sulfat, wenn man Manganperoxyd mit konzentrierter Schwefelsäure erwärmt, bis es sich zu einer dunklen Flüssigkeit gelöst hat und den noch in der Wärme entstehenden Brei von Sulfat mit Salpetersäure von der überschüssigen Schwefelsäure frei wäscht. Es ist ein dunkelgrünes Pulver, das sich in Wasser mit violettroter Farbe löst, die sehr bald in braun übergeht, indem sich Manganihydroxyd absetzt. Das Manganichlorid, $MnCl_3$, entsteht gleichfalls vorübergehend bei der Lösung des Manganihydroxyds in kalter konzentrierter Salzsäure und verhält sich beim Verdünnen mit Wasser wie das Sulfat.

Geringe Hydrolyse erfahren dagegen solche Manganisalze, die nicht erheblich in Ionen dissociiert sind, wie das nach der Theorie der Hydrolyse vorauszusehen ist. Hierher gehört in erster Linie das Fluorid MnF_3, das sich durch Auflösen von Manganihydroxyd in wässeriger Flusssäure herstellen lässt und in dunkelroten Krystallen erhalten werden kann. Dies Salz bildet mit den Alkalifluoriden Doppelsalze nach dem Typus $K_2F_2 . MnF_3 . 2\,H_2O$.

Ein wenig dissociiertes Salz scheint endlich das Phosphat, $MnPO_4$, zu sein. Es löst sich in überschüssiger Phosphorsäure zu einer rotvioletten Flüssigkeit, die selbst in der Siedehitze beständig ist.

Manganperoxyd. Vierwertiges Mangan bildet das Hydroxyd $Mn(OH)_4$, dessen Anhydrid das vielfach erwähnte Manganperoxyd, MnO_2, ist. Da schon beim dreiwertigen Mangan die basischen Eigenschaften so gut wie vollständig verschwunden waren, so ist es natürlich, dass das vierwertige nicht mehr Salze im Sinne einer Base zu bilden vermag.

Dagegen beginnen sich hier die Säureeigenschaften anzudeuten, die bei den höheren Stufen der Manganverbindungen ausgeprägt vorhanden sind.

Manganperoxyd kommt in der Natur als Braunstein oder Pyrolusit ziemlich reichlich vor und ist von allen natürlichen Manganverbindungen die wichtigste. Es findet sich in grauschwarzen Krystallen, deren Pulver schwarz (nicht braun) ist.

Das Hydroxyd $Mn(OH)_4$ wird erhalten, wenn man Manganosalze starken oxydierenden Wirkungen in neutraler oder alkalischer Flüssigkeit unterwirft. Als Oxydationsmittel kann Chlor oder Brom, auch irgend ein Hypochlorit dienen. Das Hydroxyd ist dunkelbraun gefärbt, amorph und geht leicht in den kolloidalen Zustand über. Durch gemässigte Entwässerung erhält man auch das Zwischenanhydrid $MnO(OH)_2$, das das gleiche Aussehen hat.

Behandelt man das Hydroxyd mit kalter konzentrierter Salzsäure, so löst es sich mit dunkelbraungrüner Farbe auf; die Lösung lässt bei sofortigem Verdünnen mit sehr viel Wasser wieder Hydroxyd fallen. Dies rührt von der Bildung eines Tetrachlorids $MnCl_4$ her, welches durch viel Wasser hydrolysiert wird. Erwärmt man die Lösung, so entfärbt sie sich und entwickelt Chlor; im Rückstande beibt Manganochlorid. Die S. 173 angegebene Reaktion zur Darstellung von Chlor erfolgt also in zwei Stufen, indem sich erst das Tetrachlorid bildet, und dieses dann in Chlor und Dichlorid zerfällt. In Formeln haben wir $MnO_2 + 4\,HCl = MnCl_4 + 2\,H_2O$ und $MnCl_4 = MnCl_2 + Cl_2$.

Das wie angegeben hergestellte Manganperhydroxyd zeigt bei der Analyse gewöhnlich einen etwas zu geringen Sauerstoffgehalt. Dies rührt daher, dass die Verbindung $MnO(OH)_2$ oder H_2MnO_3 wie eine Säure, entsprechend der Kohlensäure oder schwefligen Säure, zu wirken vermag und Salze bildet. Findet die Entstehung des Manganperoxyds bei Gegenwart einer Base statt, so geht alles Mangan in diese Verbindung über; bei Abwesenheit einer anderen Base wird aber ein Teil des Mangans selbst im zweiwertigen Zustande in den Niederschlag mitgenommen, indem sich das Manganosalz dieser Säure, der manganigen Säure bildet, dessen Formel $Mn \cdot MnO_3$ gleich Mn_2O_3 ist. Geschieht die Fällung dagegen bei Anwesenheit einer Base, z. B. Kalk, so entsteht manganigsaures Calcium oder Calciummanganit, und alles Mangan geht in den vierwertigen Zustand über.

* Man verwertet diese Reaktionen für die Regenerierung der Manganlaugen bei der Chlorfabrikation aus Salzsäure und Braunstein. Die Laugen werden mit der nötigen Kalkmenge versetzt, um das Manganchlorür in Manganohydroxyd zu verwandeln, und es wird darüber noch ein Verbindungsgewicht Kalk hinzugefügt. Wird durch dies Gemenge Luft geblasen, so geht die Oxydation schnell und leicht vor sich und es scheidet sich das Calciummanganit, $CaMnO_3$, als ein schwarzer Niederschlag, Weldonschlamm, aus. Dieser giebt mit Salzsäure wieder Chlor,

doch wird um die Hälfte mehr Salzsäure dazu gebraucht, wie aus der Gleichung $CaMnO_3 + 6\,HCl = CaCl_2 + MnCl_2 + Cl_2$ hervorgeht.

* Gegenwärtig wird dies Verfahren mehr und mehr verlassen, da die Elektrolyse der Chloralkalien mehr Chlor liefert, als die Technik verwerten kann.

Ausser zur Chlordarstellung wird das Manganperoxyd in der Töpferei gebraucht, um braune und violette Farben herzustellen. Schmelzen, die mit Braunstein versetzt sind, färben sich violett; ist Eisen gleichzeitig zugegen, so entsteht eine dunkelbraune Färbung, die dem Braunstein seinen Namen gegeben hat, da der natürliche Braunstein meist stark eisenhaltig ist.

Eine andere Verwendung hat der Braunstein in der Glasmacherei. Hier dient er, um die grünliche Färbung, welche die Gläser durch Ferroverbindungen annehmen (S. 539), zu beseitigen. Die Wirkung beruht wahrscheinlich auf einer Oxydation der Ferroverbindung zur Ferriverbindung, deren gelbe Farbe viel schwächer ist. Ausserdem gleicht sich die gelbe Farbe des Ferriglases mit dem Manganviolett zu einem unbemerkbaren neutralen Farbton aus.

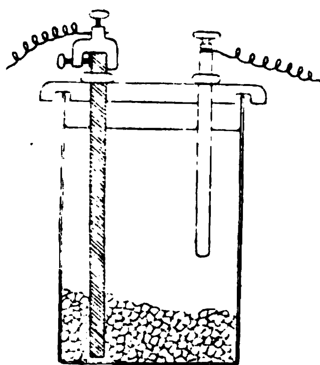
* Gläser, die mit Mangan entfärbt sind, zeigen die merkwürdige Eigenschaft, dass sie sich im Lichte langsam rotviolett färben. Diese Farbe geht durch die ganze Masse des Glases und bleibt dort aus, wo die Wirkung des Lichtes geschwächt war, z. B. hinter aufgesetzten Buchstaben an Schaufenstern. Der Vorgang ist ein Beweis, dass in einem amorphen Stoffe wie Glas trotz seiner scheinbar festen Beschaffenheit chemische Vorgänge im Inneren der Masse stattfinden können, wie in einer nicht im Gleichgewichte befindlichen Flüssigkeit.

* Braunstein wird ferner zur Herstellung galvanischer Elemente benutzt, da er den elektrischen Strom leitet und als Kathode (gegen Zink als Anode) eine ziemlich hohe Spannung giebt. Die Vorgänge in galvanischen Elementen werden später in einem einfacheren Falle eingehend erörtert werden; hier mag die Angabe genügen, dass solche im allgemeinen aus einem Oxydationsmittel und einem Reduktionsmittel zusammengesetzt sind, die voneinander durch einen Zwischenleiter, gewöhnlich eine Salzlösung (und wenn nötig eine poröse Scheidewand) getrennt sind. Dann entsteht bei passender Verbindung ein elektrischer Strom, durch dessen Wirkung das Reduktionsmittel auf Kosten des Oxydationsmittels oxydiert wird; die hierbei freiwerdende chemische Energie liefert die für den elektrischen Strom erforderliche Arbeit. In dem eben erwähnten Element aus Braunstein und Zink ist Braunstein das Oxydations- und Zink das Reduktionsmittel. Beide stehen in einer Lösung von Salmiak, und wenn die Kette geschlossen wird, löst sich das Zink auf und der Braunstein wird zu Manganoxyd reduziert.

* Man kann eine solche Kette leicht herstellen, wenn man auf den Boden eines Glases ein Gemenge von Braunstein und Kokestücken (der Leitung wegen) schichtet, einen Stab aus harter, leitender Kohle hinein-

stellt, das Glas mit einer Lösung von Chlorammonium füllt und in den oberen Teil einen Zinkstab so hineinhängt, dass er den Braunstein und die Kohle nicht berührt, Fig. 112. Verbindet man das Zink und die Kohle durch einen Leiter, so kreist durch diesen ein elektrischer Strom. Ein solches Element nach Leclanché ist sehr lange brauchbar, wenn man ihm nur von Zeit zu Zeit geringe Ströme entnimmt, wie z. B. bei elektrischen Läutewerken; für starke, andauernde Ströme taugt es nicht, weil die erforderlichen chemischen Reaktionen nicht schnell genug erfolgen, und daher das Element bei starker Beanspruchung schnell seine elektromotorische Kraft verliert. In der Ruhe gewinnt es sie wieder.

Beim Glühen verliert Manganperoxyd Sauerstoff und geht in Manganoxyduloxyd, Mn_3O_4, dem Eisenoxyduloxyd entsprechend, über. Die Reaktion ist $3\,MnO_2 = Mn_3O_4 + O_2$. Es war dies früher das Verfahren, nach welchem man Sauerstoff in reinem Zustande herstellte, und es hat daher eine gewisse geschichtliche Bedeutung.


Fig. 112.

Dasselbe Manganoxyduloxyd, wenn auch nicht von ganz konstanter Zusammensetzung, bildet sich, wenn man irgend welche anderen Oxyde des Mangans oder Mangankarbonat an der Luft glüht, und man bedient sich daher dieser Form, um das bei analytischen Trennungen erhaltene Mangan zu wägen. Indessen ist, wie erwähnt, die Zusammensetzung nicht ganz konstant; insbesondere hängt sie von der Temperatur ab, indem der Sauerstoffgehalt mit steigender Temperatur etwas abnimmt.

Mangansäure und Übermangansäure. Während Verbindungen eines fünfwertigen Mangans nicht bekannt sind, kann man die Mangansäure, H_2MnO_4, als ein Teilanhydrid des Hydroxyds vom sechswertigen Mangan auffassen, denn $Mn(OH)_6 - 2\,H_2O = MnO_2(OH)_2 = H_2MnO_4$. Doch ist diese Auffassung zunächst nur formell, denn es ist weder das Hexahydroxyd selbst, noch sind Verbindungen bekannt, die dem Hexahydroxyd unmittelbar entsprächen. Wohl aber wird es sich erweisen, dass für die Berechnung der Oxydations- und Reduktionsvorgänge an den Manganverbindungen diese Auffassung zweckmässig ist.

Die Mangansäure selbst ist nicht bekannt; sie ist ebensowenig für sich darstellbar, wie die Thioschwefelsäure, da sich ihr Ion nicht mit Wasserstoffion in Lösung zusammen befinden kann, ohne sich sofort umzusetzen. Man kennt es nur in Gestalt seiner Salze, die in basischer Lösung beständig sind, in neutraler oder saurer, aber alsbald sich in das Ion der nächsten Verbindung, der Übermangansäure, verwandeln. Die Analyse der Salze und unmittelbarer die ausgesprochene Isomorphie derselben mit den Sulfaten führt zu der angegebenen Formel H_2MnO_4.

Mangansaure Salze oder Manganate bilden sich sehr leicht, wenn irgend welche Manganverbindungen mit starken Basen oder Karbonaten erhitzt werden. Wenn man Kalium- oder Natriumkarbonat (oder bequemer ein Gemenge beider) zum Schmelzen erhitzt, und eine Spur Mangan in irgend einer Form dazu bringt, so löst sich dieses unter Sauerstoffaufnahme aus der Luft auf und färbt die Schmelze schön dunkelgrün. Beim Erkalten sieht sie bei etwas mehr Mangan fast schwarz, bei sehr wenig grünlichblau aus. Die Reaktion ist so empfindlich, dass sie zum Nachweis des Mangans benutzt werden kann; in roher Pottasche finden sich sehr häufig blaugrün gefärbte Stellen, die von zufälligen Spuren Mangan herrühren, die beim Erhitzen in Manganat übergegangen sind.

* Zur Darstellung von Kaliummanganat erhitzt man ein Gemenge von Braunstein und Kaliumhydroxyd an der Luft, worauf Sauerstoff aufgenommen und eine schwarze Masse von Kaliummanganat gebildet wird; beim Auflösen in Wasser färben schon kleine Mengen die Lösung dunkelgrün bis zur Undurchsichtigkeit.

* Die Isomorphie mit Kalium ergiebt sich, wenn man dieser grünen Lösung Kaliumsulfat zusetzt und sie krystallisieren lässt. Man erhält die Kaliumsulfatkrystalle, die in allen Tönen hell- und dunkelgrün gefärbt sind.

Die Lösung des rohen Kaliummanganates bleibt unverändert, wenn sie reichlich Kali enthält. Setzt man eine beliebige Säure zu, so nimmt sie eine schöne rote Farbe an und enthält dann eine andere Verbindung, die sich vom siebenwertigen Mangan ableitet. Die gleiche Farbänderung findet statt, wenn man die verdünnte Lösung an der Luft stehen lässt; alsdann bewirkt das Kohlendioxyd der Luft die gleiche Änderung. Dabei geht die Farbe aus der grünen in die rote durch eine Anzahl violetter und blauer Zwischenfarben über und dieser Farbwechsel hat dem Stoffe den Namen des „mineralischen Chamäleons“ eingetragen.

Versetzt man die rot gewordene Flüssigkeit mit einem grossen Überschuss gewöhnlicher Kalilauge, so wird sie wieder ziemlich bald grün.

Aus der rot gewordenen Flüssigkeit krystallisiert beim Eindampfen ein Salz in metallisch glänzenden, fast schwarzen Krystallen aus, dessen Zusammensetzung durch die Formel $KMnO_4$ dargestellt ist. Es enthält also scheinbar dieselben Ionen wie das Kaliummanganat, nur in einem anderen Verhältnis, da nur ein Kaliumion auf ein Ion MnO_4 vorhanden ist, statt zwei in den Manganaten. Hierdurch wird aber auch der wesentliche Unterschied zwischen beiden gekennzeichnet, welcher ähnlich wie der zwischen Ferrocyan und Ferricyan ist. Die Ionen des Kaliummanganats sind $2K^{\cdot}$ und MnO_4'', die des roten Salzes, welches Kaliumpermanganat heisst, $K^{\cdot}$ und MnO_4'. Während also das erste Ion dem der zweiwertigen Schwefelsäure ähnlich ist, hat das zweite vielmehr eine Zusammensetzung, die es dem einwertigen Perchloration, ClO_4', vergleichbar macht. In der That sind diese beiden Ionen isomorph, und lässt

man Kaliumperchlorat bei Gegenwart von etwas Kaliumpermanganat krystallisieren, so erhält man hell- bis dunkelrot gefärbte Mischkrystalle, was besonders leicht und deutlich unter dem Mikroskop beobachtet werden kann.

Man kann die Übermangansäure, $HMnO_4$, als ein Teilanhydrid des siebenwertigen Mangans betrachten, denn $Mn(OH)_7 - 3\,H_2O = HMnO_4$. Im Anschluss an das S. 352 Dargelegte ist demnach die Übermangansäure als eine höhere Oxydationsstufe des Mangans zu betrachten, als die Mangansäure, und muss aus dieser durch Oxydationsmittel entstehen. In der That geht der Übergang am glattesten vor sich, wenn man Chlor in die Lösung des Manganats leitet, denn dann erfolgt die Reaktion $2\,K_2MnO_4 + Cl_2 = 2\,KMnO_4 + 2\,KCl$. Die Ionengleichung ist $2\,MnO_4'' + Cl_2 = 2\,MnO_4' + 2\,Cl'$; es handelt sich also um den Übergang der einen negativen Ladung vom MnO_4'' auf das Chlor.

Bei dem Übergange der Manganate in Permanganate in saurer Lösung dient ein Teil des Manganations als Oxydationsmittel, indem die Mangansäure zu Manganperoxyd reduziert wird.

Man kann die Reaktion z. B. schreiben: $3\,K_2MnO_4 + 4\,HNO_3 = 2\,KMnO_4 + 4\,KNO_3 + MnO_2 + 2\,H_2O$; lehrreicher aber ist es, sie so zu schreiben, dass nur die beteiligten Ionen ausgedrückt werden. Dann haben wir $3\,MnO_4'' + 4\,H^{\cdot} = 2\,MnO_4' + MnO_2 + 2\,H_2O$. Wie man sieht, wird bei diesem Übergange Wasserstoffion verbraucht, und daher erklärt sich, warum er in saurer Lösung eintritt.

Dass in basischer Lösung umgekehrt Permanganation in Manganation übergeht, ist einerseits auf den umgekehrten Verbrauch von Hydroxylion zurückzuführen, der in hydroxylreicher Lösung natürlich leichter stattfindet. Die gleichzeitig erforderliche reduzierende Wirkung geht wahrscheinlich von organischen Stoffen aus, welche gewöhnlich in der Kalilauge gelöst sind. Ob sich auch Permanganation mit Manganperoxyd unter Verbrauch von Hydroxyl in Manganation verwandeln kann, nach der Gleichung $2\,MnO_4' + MnO_2 + 4\,OH' = 3\,MnO_4'' + 2\,H_2O$, ist noch nicht hinlänglich untersucht.

Die Übermangansäure ist im Gegensatz zu der Mangansäure in sauren Lösungen recht beständig. Man kann eine wässerige Lösung von Übermangansäure erhalten, wenn man das Baryumsalz mit Schwefelsäure in verdünnter Lösung zersetzt. Man gewinnt dann eine rote Lösung, die ganz wie die irgend eines Permanganats aussieht, und welche die Elektrizität wie eine äquivalente Salzsäurelösung leitet. Übermangansäure ist also eine starke Säure, deren wässerige Lösungen schon bei mässiger Verdünnung weitgehend dissociiert sind.

Von den Salzen der Übermangansäure ist das bereits erwähnte Kaliumsalz das wichtigste, da es nicht sehr leicht löslich ist und gut krystallisiert, sich also leicht rein darstellen lässt. Es wird fabrikmässig in grossem Massstabe hergestellt, in neuerer Zeit vielfach durch elektrolytische Oxydation.

Reine Übermangansäure, $HMnO_4$, ist nicht bekannt, wohl aber ihr Anhydrid, Mn_2O_7. Man erhält es, wenn man reines und trockenes Kaliumpermanganat vorsichtig mit konzentrierter Schwefelsäure vermischt, als eine braungrüne, ölige Flüssigkeit, die sich von der Reaktionsmasse in Tropfen absondert und sehr flüchtig ist. Sie verwandelt sich schon bei gewöhnlicher Temperatur in einen rotvioletten, sehr zersetzlichen Dampf, der durch geringe Anlässe unter Explosion in Sauerstoff und Manganperoxyd zerfällt, welches letztere dann in braunen, spinnwebeähnlichen Flocken herumfliegt.

Die Permanganate sind sehr kräftige Oxydationsmittel und finden als solche Verwendung. Ziemlich grosse Mengen werden in der chemischen Industrie, namentlich zur Oxydation organischer Stoffe verbraucht. Auf der gleichen Eigenschaft beruht die Anwendung zu Desinfektionszwecken, in der Wundbehandlung u. s. w.

Die Wirkungsweise des Permanganations bei der Oxydation ist verschieden, je nachdem dies in saurer oder basischer Flüssigkeit erfolgt. Im ersten Falle entsteht ein Manganosalz, im anderen entsteht Manganperoxyd. Da letzteres eine höhere Oxydationsstufe ist, als das Manganoion, so wird im ersten Falle die Oxydationswirkung weiter ausgenutzt, als im zweiten.

Die oxydierende Wirkung ist so kräftig, dass fast alle organischen Stoffe durch Permanganate angegriffen werden. Das hierbei entstehende hydratische Manganperoxyd scheidet sich auf den Stoffen ab und färbt sie dunkelbraun. Wegen der dabei erfolgenden Zersetzung darf man daher die Permanganate in Lösungen nicht durch Papier filtrieren oder in Berührung mit Gummi, Kork oder dergl. aufbewahren.

* Die braune Färbung lässt sich durch Behandeln mit schwefliger Säure leicht entfernen; es bildet sich dabei lösliches Manganosulfat. $MnO_2 + SO_2 = MnSO_4$ [1]).

* Dieselbe Reaktion findet zwischen den Stoffen auch ohne die Anwesenheit von Wasser statt; man benutzt sie daher, um Schwefeldioxyd aus Gasgemengen zu entfernen.

Die Lösungen aller Permanganate lassen sich durch ihre schöne rotviolette Färbung leicht erkennen. Bei der Untersuchung des durchgehenden Lichtes mittels des Prismas findet man fünf ziemlich scharf begrenzte Absorptionsstreifen zwischen Gelb und Grün. Diese Streifen haben bei äquivalenten Lösungen aller Permanganate genau dieselbe Lage und Beschaffenheit; auch die freie Permangansäure zeigt sie in vollkommen gleicher Weise. Dies beweist, dass es sich um eine bestimmte Eigenschaft des Permanganations $MnO_4{}'$ handelt, welche unabhängig davon bleibt, welches andere Ion gleichzeitig in der Lösung ist. Da sich diese

---

[1]) Zum Teil bildet sich auch Mangandithionat: $MnO_2 + 2SO_2 = MnS_2O_6$, vgl. S. 307; letzteres hauptsächlich bei Anwendung von krystallinischem Peroxyd und bei niedriger Temperatur.

Streifen recht genau messen lassen, so hat in diesem Falle der Nachweis der Gleichheit mit grosser Strenge geführt werden können.

Kaliumpermanganat findet in der analytischen Chemie Anwendung. Da seine Lösungen nämlich so stark gefärbt sind, dass schon sehr geringe Mengen sich erkennen lassen, so gründet man ein massanalytisches Verfahren zur Messung von Reduktionsmitteln darauf, dass man sie mit Permanganat oxydiert, wobei die rote Farbe so lange verschwindet, als noch von dem Reduktionsmittel vorhanden ist. Sowie dieses verbraucht ist, kann man schon einen sehr kleinen Überschuss an Permanganat durch das Stehenbleiben der roten Farbe erkennen.

Am meisten wird das Verfahren für die Bestimmung des Eisens verwendet, da dieses durch Permanganat in saurer Lösung auch in der Kälte augenblicklich aus dem Ferroion in Ferriion verwandelt wird. Da das Mangan bei seinem Übergange aus dem Permanganat in Manganoion von der siebenwertigen Stufe auf die zweiwertige absteigt, so werden fünf Oxydationseinheiten verfügbar. Mit diesen können fünf Verbindungsgewichte Ferroion zu Ferriion oxydiert werden, da für jede nur je eine Einheit erforderlich ist. Somit lautet die Gleichung in gewöhnlicher Schreibart, wenn man sich die Flüssigkeit mit Schwefelsäure angesäuert denkt: $10\,FeSO_4 + 2\,KMO_4 + 8\,H_2SO_4 = 5\,Fe_2(SO_4)_3 + K_2SO_4 + 2\,MnSO_4 + 8\,H_2O$. Lässt man die nicht wesentlichen Ionen fort, so hat man viel einfacher: $5\,Fe^{\cdot\cdot} + MnO_4' + 8\,H^{\cdot} = 5\,Fe^{\cdot\cdot\cdot} + Mn^{\cdot\cdot} + 4\,H_2O$.

Die Messung wird ausgeführt, indem man die Permanganatlösung in eine mit einem Glashahn versehene Bürette bringt und sie in die Lösung des Ferrosalzes fliessen lässt. Da die Methode auf der Oxydation des Ferroions zu Ferriion beruht, so muss alles Eisen, das man messen will, als Ferroion vorhanden sein. Um dies zu erzielen, bez. zu sichern, behandelt man die saure Flüssigkeit mit metallischem Zink, wodurch alles etwa vorhandene Ferriion in Ferroion übergeführt wird, indem eine entsprechende Menge Zink in Lösung geht: $2\,Fe^{\cdot\cdot\cdot} + Zn = 2\,Fe^{\cdot\cdot} + Zn^{\cdot\cdot}$. Man lässt dann solange von der Permanganatlösung zufliessen, bis der letzte Tropfen die Flüssigkeit rosa färbt. Man muss die Flüssigkeit ziemlich stark sauer halten, da bei der Reaktion Wasserstoffion reichlich verbraucht wird. Doch darf man keine Salzsäure anwenden, da diese zum Teil zu Chlor oxydiert wird, wodurch man zu viel Permanganat verbraucht.

* Diese Oxydation der Salzsäure durch Permanganate erfolgt nur bei Gegenwart von Eisen in so hohem Masse, dass sie einen analytischen Fehler bewirkt. Ist kein Eisen zugegen, so kann man verdünnte Lösungen beider Stoffe sogar miteinander erwärmen, ohne dass die Wirkung merklich wird. Es handelt sich also um eine katalytische Beeinflussung. Durch die Gegenwart von Manganoion wird die Oxydation der Salzsäure durch Permanganat wieder stark zurückgehalten; muss man also aus anderen Gründen Eisen in salzsaurer Lösung mit Permanganat titrieren, so muss man vorher eine reichliche Menge Manganosulfat zusetzen.

Ausser Eisen werden hauptsächlich noch Oxalsäure und salpetrige Säure durch Permanganat titriert. Erstere geht dabei in Kohlensäure über und man hat die Gleichung $5 C_2O_4'' + 2 MnO_4' + 16 H^{\cdot} = 10 CO_2 + 2 Mn^{\cdot\cdot} + 8 H_2O$. Hierin ist C_2O_4'' das Ion der Oxalsäure. Will man die Gleichung auf nichtdissociierte Oxalsäure beziehen, so hat man nur mit den $5 C_2O_4''$ die entsprechenden $10 H^{\cdot}$ zu vereinigen und es wird: $C_2O_4H_2 + 2 MnO_4' + 6 H^{\cdot} = 10 CO_2 + Mn^{\cdot\cdot} + 8 H_2O$. Sachlich macht diese andere Schreibart natürlich keinen Unterschied.

Man benutzt das Verfahren nicht sowohl zur Messung der Oxalsäure (die man durch Barytwasser viel bequemer messen kann), als vielmehr zur Messung von Oxalaten, z. B. Calciumoxalat. Man kann bei der grossen Empfindlichkeit der Reaktion viel geringere Mengen Calciumoxalat durch Permanganat messen, als durch Wägung bestimmen, und so kommt das Verfahren dort zur Anwendung, wo es sich um möglichst genaue Bestimmung sehr kleiner Mengen handelt.

Die massanalytische Bestimmung der salpetrigen Säure geschieht gleichfalls in saurer Lösung und erfolgt nach der Gleichung $2 MnO_4' + 5 NO_2' + 6 H^{\cdot} = 2 Mn'' + 5 NO_3' + 3 H_2O$. Der Vorgang verläuft nicht augenblicklich und wird natürlich um so langsamer, je geringer die Konzentration der salpetrigen Säure im Laufe der Messung geworden ist.

Endlich ist noch die Anwendung des Permanganats zur Bestimmung von Mangan selbst in Gestalt von Manganoion zu erwähnen. Wenn in schwach saurer Lösung beide Ionen zusammentreffen, so setzen sie sich zu Manganperoxyd um, welches sich als brauner Niederschlag absondert. Nimmt man die Fällung in der Hitze vor, so setzt sich der Niederschlag schnell genug zu Boden, dass die obenstehende Flüssigkeit sich alsbald klärt und erkennen lässt, ob sie bereits durch einen Überschuss von Permanganat rosa gefärbt ist. Die Reaktionsgleichung ergiebt sich aus der Überlegung, dass alles Mangan in die vierwertige Form übergeht. Jedes Mol Manganoion muss daher zwei Einheiten aufnehmen, während das siebenwertige Mangan des Permanganations deren drei abgeben kann. Es reagieren also zwei Mole Permanganation auf drei Mole Manganoion und wir haben $3 Mn^{\cdot\cdot} + 2 MnO_4' + 4 OH' = 5 MnO_2 + 2 H_2O$.

Bei der Reaktion wird Hydroxyl verbraucht, die Flüssigkeit würde also sauer werden, wenn man von neutraler Lösung ausginge. In stark saurer Lösung findet aber die Reaktion nicht statt. Ferner entsteht nur dann reines Manganperoxyd, wenn eine Base zugegen ist, welche mit diesem zu einem Manganit (S. 599) zusammentreten kann. Alle diese Bedingungen werden erfüllt, wenn man die Fällung bei Gegenwart eines Überschusses von Zinkoxyd vornimmt.

Allgemeines über Oxydations- und Reduktionsmittel. Alle Oxydationsmittel lassen sich formell (bei Gegenwart von Wasser) als Hydroxylverbindungen, alle Reduktionsmittel als Wasserstoffverbindungen der betreffenden Elemente betrachten. Die Formeln dieser Hydroxyde und Hydride wählt man so, wie sie sich durch Addition der Elemente des

Wassers zu den betreffenden Stoffen ergeben. Für das Mangan haben wir beispielsweise:

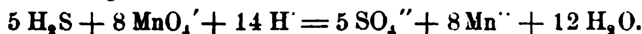
Manganoreihe		$Mn(OH)_2$	zweiwertig
Manganireihe		$Mn(OH)_3$	dreiwertig
Manganperoxyd,	$MnO_2 + 2H_2O$	$= Mn(OH)_4$	vierwertig
Manganatreihe,	$H_2MnO_4 + 2H_2O$	$= Mn(OH)_6$	sechswertig
Permanganatreihe,	$HMnO_4 + 3H_2O$	$= Mn(OH)_7$	siebenwertig

Als Beispiel für eine Reduktionsreihe wählen wir die Schwefelverbindungen. Schwefelsäure als Wasserstoffverbindung von SO_4 sei der Ausgangspunkt; dann haben wir folgende Formeln

Schwefelsäure		$SO_4 . H_2$
Schweflige Säure,	$H_2SO_3 + H_2O =$	$SO_4 . H_4$
Schwefel,	$S + 4H_2O =$	$SO_4 . H_8$
Schwefelwasserstoff,	$H_2S + 4H_2O =$	$SO_4 . H_{10}$.

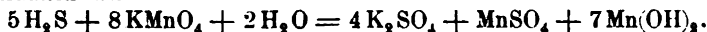
Um also z. B. Schwefelwasserstoff zu Schwefelsäure zu oxydieren, müssen $10 - 2 = 8$ Oxydationseinheiten aufgewendet werden. Soll diese Oxydation in saurer Lösung mit Permanganat ausgeführt werden, wobei Manganoion entsteht, so sind für jedes Mol Permanganat $7 - 2 = 5$ Oxydationseinheiten verfügbar und es müssen, da 8 und 5 keinen gemeinsamen Teiler haben, auf 5 Schwefelwasserstoff 8 Permanganat dazu verwendet werden.

Um die Gleichung vollständig zu machen, ist noch zu überlegen, dass die entstehenden Kationen, nämlich 8 Mol Kaliumion und 8 Mol Manganoion zusammen 24 Äquivalente Anion brauchen, von denen die 5 S nur 10 als SO_4'' liefern. Es sind also noch 14 Äquivalente irgend einer Säure zuzufügen, z. B. $7 H_2SO_4$. Dadurch wird die Gleichung: $5 H_2S + 8 KMnO_4 + 7 H_2SO_4 = 8 MnSO_4 + 4 K_2SO_4 + 12 H_2O$ oder unter Fortlassung der unverändert bleibenden Ionen



$$5 H_2S + 8 MnO_4' + 14 H^{\cdot} = 5 SO_4'' + 8 Mn^{\cdot\cdot} + 12 H_2O.$$

Ein wichtiger Punkt ist die Frage nach der Änderung des sauren oder basischen Zustandes der Reaktionsmasse durch den Vorgang, denn im allgemeinen findet bei Oxydationen eine solche Änderung statt, und es entsteht die Frage, wie man diese zu berechnen hat. Die Antwort ist in den oben gegebenen Beispielen praktisch bereits enthalten, doch mag es nützlich sein, das Verfahren ausführlich darzulegen. Es besteht darin, dass man ausser den reagierenden Stoffen nur noch die Elemente des Wassers zu Hilfe nimmt und nachsieht, ob nach Ausführung der Gleichung, die durch die Berücksichtigung der Oxydationswerte sich ergeben hatte, auf der rechten Seite eine überschüssige Säure oder ein überschüssiges Hydroxyd auftritt. Setzen wir die Oxydation des Schwefelwasserstoffs durch Kaliumpermanganat unter diesem Gesichtspunkte an, so erhalten wir



$$5 H_2S + 8 KMnO_4 + 2 H_2O = 4 K_2SO_4 + MnSO_4 + 7 Mn(OH)_2.$$

Es entstehen also neben den neutralen Salzen $7\,Mn(OH)_2$, d. h. es bleiben 14 Äquivalente Hydroxyl ungesättigt, und es müssen daher ebensoviele Äquivalente irgend einer Säure zugesetzt werden, damit wieder derselbe saure oder basische Zustand wie vor der Reaktion hergestellt wird.

Noch etwas einfacher wird die Rechnung in folgender Weise. Aus dem praktisch neutralen Schwefelwasserstoff wird die zweibasische Schwefelsäure; da $5\,H_2S$ oxydiert werden, so macht das eine Zunahme der Säure um 10 Äquivalente. Andererseits entstehen aus dem neutralen Permanganat drei Äquivalente Base, nämlich ein einwertiges Kali und ein zweiwertiges Manganohydroxyd. Die $8\,KMnO_4$ machen also die Reaktionsmasse um $3 \times 8 = 24$ Äquivalente basischer. Hiervon die 10 Äquivalente Säure abgezogen, bleibt ein basischer Überschuss von 14 Äquivalenten, der eine entsprechende Säuremenge erfordert, um den Zustand unverändert zu erhalten.

Bei den Oxydations- und Reduktionsvorgängen entsteht also meist gleichzeitig eine Änderung der Neutralität oder allgemeiner des sauren, bez. basischen Zustandes. Wird bei dem Vorgange Wasserstoffion verbraucht, so wird er nach dem Gesetz der Massenwirkung um so leichter erfolgen, je reichlicher Wasserstoffion vorhanden, je saurer also die Lösung ist. Das gleiche gilt, wenn zwar nicht Wasserstoffion verbraucht, wohl aber Hydroxylion gebildet wird. Denn da letzteres mit Wasserstoffion zu neutralem Wasser zusammentritt, so sind beide Vorgänge bei Gegenwart von Wasser gleichwertig. Wird umgekehrt bei dem Vorgange Wasserstoffion gebildet, so wird er in Gegenwart von Hydroxylion besser verlaufen und er wird durch die Anwesenheit von Wasserstoffion gehemmt oder praktisch unmöglich gemacht werden. In beiden Fällen entstehen thatsächlich chemische Gleichgewichte; diese liegen aber oft so sehr auf der einen Seite der Reaktionsgleichung, dass ein Nachweis der auf der anderen Seite stehenden Stoffe nicht möglich ist.

Ein Beispiel bietet die S. 602 erwähnte gegenseitige Umwandlung des Manganations in Permanganation und umgekehrt. Da bei der direkten Umwandlung Wasserstoffion verbraucht wird, der Gleichung $3\,MnO_4'' + 4\,H^{\cdot} = 2\,MnO_4' + MnO_2 + 2\,H_2O$ entsprechend, so wird sie durch die Anwesenheit von Wasserstoffion befördert und die Lösung enthält Permanganat; lässt man das Wasserstoffion durch die Anwesenheit von reichlichen Mengen Hydroxylion zurücktreten, so ist das Manganation beständig. Ein anderes Beispiel ist das Verhalten des Jods bei Gegenwart und Abwesenheit von Hydroxylion. Freies Jod reagiert mit Hydroxylion unter Bildung von Jodation und Jodion, nach der Gleichung $3\,J_2 + 6\,OH' = 5\,J' + JO_3' + 3\,H_2O$. Hierbei verschwindet viel Hydroxylion und daher muss die Reaktion bei Anwesenheit desselben leichter verlaufen; in der That erfolgt sie in basischer Lösung, z. B. durch Natron. Wird dagegen Wasserstoffion zugefügt, so kehrt sich der Vorgang um und es wird wieder elementares Jod in Freiheit gesetzt: $5\,J' + JO_3' + 6\,H^{\cdot} = 3\,J_2 + 3\,H_2O$.

Komplexe Verbindungen des Mangans. Mit dem Cyan vermag das Mangan ganz ähnliche Verbindungen zu bilden, wie wir sie beim Eisen eingehender kennen gelernt haben. Es giebt auch hier die beiden Verbindungsreihen, die sich von einer Manganocyanwasserstoffsäure, $H_4Mn(CN)_6$, und einer Manganicyanwasserstoffsäure, $H_3Mn(CN)_6$, ableiten, und man erhält beide auf ähnliche Weise, wie die entsprechenden Eisenverbindungen. Nur sind beide weniger beständig, und insbesondere die Manganicyanverbindungen erinnern in ihrer Zersetzlichkeit an die Salze des dreiwertigen Mangans.

Das Manganocyankalium, $K_4Mn(CN)_6 + 3H_2O$, ist dem Ferrocyankalium isomorph und krystallisiert in dunkelblauen Krystallen, die indessen eine fast farblose Lösung geben. Das Kaliummanganicyanid $K_3Mn(CN)_6$ ist rot und mit Ferricyankalium isomorph. Seine wässerige Lösung zersetzt sich beim Kochen, indem sich das Mangan als Manganihydroxyd abscheidet.

Neunundzwanzigstes Kapitel.

Chrom.

Allgemeines. Das Chrom schliesst sich in vielen seiner chemischen Eigentümlichkeiten den Metallen der Eisengruppe, insbesondere dem Eisen und Mangan sehr nahe an. Andererseits steht es im Zusammenhange mit den Elementen Molybdän, Wolfram und Uran, welche der letzten Gruppe der Metalle zugeordnet werden müssen, so dass es ebenso gut diesen angegliedert werden könnte. Es ist deshalb einigermassen willkürlich, wo man es unterbringt; dass es hier der Eisengruppe zugeordnet wird, geschieht aus didaktischen Gründen.

Chrom steht dem Mangan an Mannigfaltigkeit seiner Verbindungsreihen nahe; während aber beim Mangan die den höheren Oxydationsstufen entsprechenden Säuren noch einigermassen unbeständig waren, sind sie beim Chrom zu den wichtigsten und bekanntesten Verbindungen geworden.

Chrom bildet folgende Verbindungsreihen:

Salze des zweiwertigen Chromoions $Cr^{\cdot\cdot}$.
Salze des dreiwertigen Chromiions, $Cr^{\cdot\cdot\cdot}$, und davon abgeleitete komplexe Verbindungen.
Chromtrioxyd, CrO_3, und davon abgeleitete Säuren.
Chromperoxyd von noch nicht ganz sicher bekannter Zusammensetzung.

Das Verbindungsgewicht des Chroms ist $Cr = 52{\cdot}1$.

Metallisches Chrom war lange Zeit nur in Gestalt eines unreinen, kohlehaltigen Produkts bekannt, da die Schmelzung des reinen Chroms

wegen seiner sehr hohen Schmelztemperatur nicht ausführbar war. Durch Reduktion des Chromoxyds mit Aluminium nach einem von H. Goldschmidt angegebenen allgemeinen Verfahren wird gegenwärtig ein sehr reines metallisches Chrom in grossen Mengen gewonnen; es findet Verwendung in der Eisenindustrie als Zusatz zum Stahl (Chromstahl).

* Diese Darstellung wird ausgeführt, indem man Chromoxyd und Aluminiumpulver, die beide sorgfältig getrocknet sind, miteinander vermischt und an einer kleinen Menge des Gemisches die Reaktion einleitet. Hierzu ist eine sehr hohe Temperatur erforderlich; man erzeugt diese, indem man Aluminiumpulver mit Baryumperoxyd mischt, daraus eine Pille formt und in diese ein Stück Magnesiumband hineinsteckt. Wird das Magnesiumband entzündet, was mittels eines Streichhölzchens ausführbar ist, so beginnt die Verbrennung des Aluminiums mit dem Sauerstoff des Baryumperoxyds; hierbei wird die Masse weissglühend und leitet die Reaktion in den angrenzenden Teilen des Chromgemisches ein. In dem Masse, als dieses sich umsetzt, trägt man neues Gemisch nach; dabei steigt die Temperatur bald so hoch, dass das Chrom in Schmelzung gerät.

* Das Verfahren hat den Vorteil, dass es keinen besonders gebauten Ofen voraussetzt, sondern in einem gewöhnlichen Tiegel, am besten aus Magnesia, ausgeführt werden kann; die Aussenwände des Tiegels werden nur langsam heiss. Wegen der sehr hohen Schmelztemperatur des Chroms gelingt die Gewinnung des geschmolzenen Metalls nur bei Anwendung grösserer Mengen, dann aber mit Leichtigkeit.

* Ein ähnliches Verfahren dient zur Gewinnung anderer Metalle und auch zur Erzeugung sehr hoher Temperaturen. Im letzteren Falle verwendet man billige Oxyde, gewöhnlich Eisenoxyd; man kann mit Hilfe solcher Gemische Schmelzungen, Schweissungen u. dergl. mit grosser Leichtigkeit und Sicherheit an Ort und Stelle vornehmen, so dass das Verfahren eine grosse technische Bedeutung hat.

Chrom ist ein weissglänzendes, sehr hartes Metall, dessen Schmelzpunkt etwa bei 3000° liegt. Seine Dichte ist 6·8. An der Luft hält es sich unverändert; auch beim Glühen bekleidet es sich nur langsam mit einem dünnen Überzug von Oxyd, der die Farben dünner Blättchen zeigt. Von verdünnter Salz- und Schwefelsäure wird es unter Wasserstoffentwickelung gelöst; Salpetersäure greift es nicht an, da es unter ihr „passiv“ wird.

* Diesen passiven, d. h. durch Säuren nicht angreifbaren Zustand erreicht das Chrom schon durch blosses Liegen an der Luft; solches Metall wird bei gewöhnlicher Temperatur nicht von verdünnten Säuren angegriffen. Die gleiche Wirkung hat die Behandlung des Metalls mit starken Oxydationsmitteln. Lässt man das passive Metall längere Zeit unter der Säure liegen, oder erwärmt diese, so beginnt plötzlich die Auflösung unter Wasserstoffentwickelung. Benutzt man das Metall als Anode (S. 200) in verdünnter Säure, so geht es bei schwachen Strömen

in seine niederste Verbindung, in Chromosalz über; verstärkt man aber den Strom, so beginnt es sich plötzlich in Gestalt seiner höchsten Verbindungsstufe, als Chromsäure zu lösen. Ebenso wird das passive Metall aktiv, d. h. in Säuren löslich, wenn man es unter der Säure mit einem Stück Zink oder einem ähnlichen Metall berührt.

Eine allseitig genügende Erklärung für diese merkwürdigen Erscheinungen ist noch nicht gefunden.

Chromoverbindungen. Das Chromoion $Cr^{\cdot\cdot}$ ist blau gefärbt und hat eine sehr ausgeprägte Neigung, in das dreiwertige Chromiion überzugehen. Es ist ein sehr starkes Reduktionsmittel, das sogar Wasser unter Wasserstoffentwickelung zersetzen kann. Die Chromosalze sind deshalb nur schwierig rein zu erhalten und lassen sich auch in wässeriger Lösung nicht lange aufbewahren, ohne in Chromisalze überzugehen. Man gewinnt sie am leichtesten durch Auflösen von metallischem Chrom in verdünnten Säuren; auch kann man sie durch Reduktion von Chromiverbindungen mit metallischem Zink herstellen. Aus den Lösungen fällt durch Basen Chromohydroxyd, $Cr(OH)_2$, als ein gelber Niederschlag, der sich im feuchten Zustande unter Wasserstoffentwickelung in Chromioxyd verwandelt und an der Luft sich fast augenblicklich oxydiert.

Aus den Chromosalzlösungen wird durch überschüssiges Natriumacetat das schwerlösliche Chromoacetat, ein dunkelrotes, krystallinisches Salz gefällt, das sich bei Luftabschluss auswaschen und trocknen lässt; es ist fast die einzige einigermassen beständige Chromoverbindung. Die wässerige, mit Hilfe von Salzsäure bewerkstelligte Auflösung wird zur Absorption von freiem Sauerstoff benutzt.

Durch Glühen von Chromichlorid (s. w. u.) im Wasserstoffstrome gewinnt man weisses, schwer flüchtiges Chromochlorid oder Chromchlorür, $CrCl_2$, das sich in Wasser mit blauer Farbe auflöst.

Chromiverbindungen. Chromiion ist violett gefärbt und schliesst sich in seinen Eigenschaften am nächsten dem Aluminiumion und Ferriion an, denen es isomorph ist. Daneben hat es eine sehr entwickelte Neigung, komplexe Verbindungen aller Art zu bilden, die teils violett, teils grün gefärbt sind.

Chromihydroxyd wird durch Ammoniak als ein blaugrauer Niederschlag aus den Lösungen der Chromisalze gefällt, wobei leicht eine kleine Menge des Salzes in komplexe Ammoniakverbindungen übergeht. Durch Alkalihydroxyde gefälltes Hydroxyd löst sich im Überschusse des Fällungsmittels zu einer schön grün gefärbten Flüssigkeit auf, in welcher das entsprechende Alkalichromit, d. h. ein Salz des Anions $Cr(OH)_2O'$ enthalten ist. Doch ist die Lösung sehr unbeständig; schnell in der Hitze, langsam bei Zimmertemperatur scheidet sich ein wasserärmeres Hydroxyd von grüner Farbe ab, welches weniger löslich ist, als das unmittelbar gefällte. Derartige Erscheinungen sind schon beim Beryll und Aluminium erörtert worden.

Durch teilweise Entwässerung entstehen aus dem Chromihydroxyd verschiedene partielle Anhydride, unter denen eines von der Zusammensetzung $Cr_2O(OH)_4$ wegen seiner schön grünen Färbung als Malerfarbe Anwendung findet. Beim Glühen entsteht Chromoxyd, Cr_2O_3, das man auch in krystallinischer Gestalt durch Zersetzung flüchtiger Chromverbindungen gewinnen kann. Es erscheint dann in den Formen des Korunds (S. 561) und bildet schwarzgrüne, glänzende Rhomboëder.

Mit den Oxyden der zweiwertigen Metalle verbindet sich das Chromoxyd zu Stoffen vom Typus des Spinells, die diesem isomorph in regulären Krystallen gefunden werden. Von solchen Verbindungen ist bei weitem die wichtigste der Chromeisenstein, eine Verbindung von Chromoxyd mit Eisenoxydul, $FeCr_2O_4$, welche in schwarzen Oktaëdern krystallisiert und von allen Chromverbindungen am meisten gefunden wird. Der Chromeisenstein bildet daher den Ausgangspunkt für die Darstellung anderer Chromverbindungen.

Von den Salzen der Chromireihe ist zunächst das Chlorid zu nennen, welches man in wasserfreiem Zustande durch Erhitzen von Chromoxyd und Kohle im Chlorstrome erhält. Es sublimiert in Gestalt eines schön violettrot (pfirsichblütrot) gefärbten Stoffes, der aus kleinen, glänzenden Schüppchen besteht, die in Wasser unlöslich erscheinen. Bei sehr langer Berührung geht indessen etwas davon in Lösung. Sehr schnell erfolgt die Lösung unter merklicher Erhitzung, wenn man dem Wasser etwas Chromchlorür zusetzt. Ähnlich wirken andere starke Reduktionsmittel. Eine ausreichende Theorie dieser Beschleunigung ist noch nicht gegeben worden.

Aus der wässerigen Lösung gewinnt man ein grünes Salz mit $6\,H_2O$, das nicht unmittelbar wieder in das wasserfreie Chlorid verwandelt werden kann, da es beim Erhitzen Salzsäure verliert, wie alle Chloride schwacher Basen. Die grüne Lösung ist nicht als das (teilweise hydrolysierte) normale Chromchlorid mit den Ionen $Cr^{\cdot\cdot\cdot}$ und $3\,Cl'$ aufzufassen, denn beim Zusatz von Silbernitrat werden nur $^2/_3$ des vorhandenen Chlors gefällt. Das letzte Drittel ist also nicht als Ion vorhanden; ausserdem enthält die Lösung freie Säure. Es liegt somit das Chlorid eines komplexen einwertigen Kations, das Chrom und Chlor enthält, etwa $CrCl(OH)^{\cdot}$, vor. Bei längerem Stehen in verdünnter Lösung geht die grüne Farbe der Lösung in die violette über und gleichzeitig wird fast alles Chlor durch Silberlösung fällbar; dies entspricht einer Bildung des normalen Chlorids, die mit der Entstehung der dem Chromiion zukommenden violetten Farbe verbunden ist. Durch Konzentrieren und Erhitzen der Lösung bildet sich wieder vorwiegend das grüne Ion zurück. Keine dieser Reaktionen ist vollständig, und es entspricht jeder Temperatur und Konzentration ein bestimmtes Gleichgewicht zwischen beiden Formen. Eine Lösung, welche fast nur normales Salz enthält, gewinnt man durch Auflösen von frischgefälltem Chromihydroxyd in Salzsäure.

Man kann die beiden Chloride in fester Form herstellen, das normale durch Krystallisieren der mit Chlorwasserstoff gesättigten Lösung in der Kälte, das andere in der Hitze. Beide Salze enthalten $6\,H_2O$; das normale sieht graublau aus, das andere grün.

Chromisulfat, $Cr_2(SO_4)_3$, zeigt ähnliche Mannigfaltigkeiten, die noch eingehender untersucht worden sind. Aus wässeriger Lösung erhält man das Salz mit $9\,H_2O$, und seine Lösungen zeigen die violette Farbe des normalen Chromiions. Wird das feste Salz erhitzt, bis es etwa $3\,H_2O$ verloren hat, so wird es grün, und die Lösung zeigt unmittelbar nach der Herstellung eine sehr geringe Leitfähigkeit, enthält also fast keine Ionen. Sie nimmt sehr schnell an Leitfähigkeit zu, doch bringt Chlorbaryum in ihr keine Fällung hervor, zum Zeichen, dass kein Schwefelsäureion darin vorhanden ist. Vielmehr entstehen verschiedene komplexe Chromischwefelsäuren, bez. deren Chromisalze.

Erwärmt man Gemenge von Chromisulfat und Schwefelsäure in verschiedenen Verhältnissen, so erhält man Stoffe, deren wässerige Lösungen keine Reaktion mit Baryumion geben, also kein SO_4'' enthalten. Ebensowenig zeigen sie die Reaktionen des Chromiions. Sie enthalten komplexe Chromschwefelsäuren. Der Gehalt an Wasserstoffion darin entspricht dem Wasserstoffion der zugesetzten Schwefelsäure. Auf solche Weise kann man bis zu $3\,H_2SO_4$ mit $Cr_2(SO_4)_3$ verbinden. Die Lösungen sind nicht beständig, sie zerfallen bald in ihre Bestandteile und lassen dann die Gegenwart der Ionen $Cr^{\cdot\cdot\cdot}$ und SO_4'' erkennen.

Mit Kalium- und Ammoniumsulfat bildet Chromisulfat einen regulären Alaun, den Chromalaun, der in sehr grossen dunkelviolettroten Oktaëdern krystallisiert. Hängt man einen Krystall von solchem Chromalaun in eine gesättigte Lösung von Thonerdealaun und lässt krystallisieren, so erhält man das dunkle Oktaëder regelmässig umschlossen von einem farblosen. Solche regelmässige Schichtkrystalle sind gleichfalls ein Zeichen der Isomorphie zwischen den Stoffen, die sie bilden können.

Chromalaun wird gewöhnlich durch Reduktion des Kaliumbichromats (s. u.) hergestellt; er dient in der Färberei und zu manchen anderen Anwendungen. Mit tierischem Leim bildet das hydrolytisch abgespaltene Chromoxyd eine Verbindung, die in heissem Wasser nicht mehr löslich ist; es wirkt „gerbend“ auf den Leim. Von dieser Eigenschaft wird oft Gebrauch gemacht.

Schwefelverbindungen des Chroms lassen sich auf nassem Wege nicht herstellen. Schwefelwasserstoff ist ohne Einwirkung auf Chromsalze und durch Schwefelammonium fällt Chromhydroxyd aus, während Schwefelwasserstoff entweicht. Das heisst, die hydrolytische Spaltung des Chromsulfids ist so bedeutend, dass die Verbindung nicht bestehen kann, sondern in die Stoffe zerfällt, welche durch die Einwirkung des Wassers aus ihr gebildet werden.

In der Glühhitze entsteht aus den Elementen wasserfreies Chromsulfid in Gestalt metallgrauer, sehr beständiger Krystalle.

Chromsäuren. Wenn man irgend welche Chromverbindungen mit starken Basen oder deren Carbonaten erhitzt, so nehmen sie Sauerstoff aus der Luft auf und bilden Salze der Chromsäure, deren Anion die Zusammensetzung CrO_4'' hat und zweiwertig ist. Die Ähnlichkeit dieser Formel mit der des Schwefelsäureions ist nicht nur äusserlich; beide Anionen sind isomorph, d. h. ihre Salze mit gleichem Kation haben gleiche Gestalt und krystallisieren in wechselnden Verhältnissen zusammen.

Das Chromation CrO_4'' ist rein und stark gelb gefärbt und alle Lösungen der Chromate zeigen daher diese Farbe. Die Löslichkeitsverhältnisse der Chromate stimmen nahe mit denen der Sulfate überein: so bilden die Alkalimetalle lösliche, von den Erdalkalimetallen Baryum ein äusserst schwer lösliches und die anderen zunehmend leichter lösliche Salze. Von den Chromaten der Schwermetalle ist das des Bleis als schwerlöslich zu nennen, gleichfalls in Übereinstimmung mit den Verhältnissen der Schwefelsäure.

Kaliumchromat, K_2CrO_4, ist ein in wasserfreien rhombischen Krystallen anschiessendes Salz, welches technisch gewonnen wird, indem man den natürlichen Chromeisenstein mit Pottasche unter Luftzutritt schmilzt. Aus der wässerigen Lösung stellt man gewöhnlich erst das besser krystallisierende Kaliumdichromat her (s. u.); aus diesem kann man indessen durch Zusatz der erforderlichen Menge Kaliumhydroxyd oder Kaliumkarbonat das normale Chromat gewinnen.

Kaliumchromat ist ein bei gewöhnlicher Temperatur schwefelgelbes Salz, das sich beim Erhitzen lebhaft rot färbt, beim Abkühlen aber wieder seine gelbe Farbe annimmt. Es handelt sich um eine Verschiebung des Gebietes, in welchem das Salz die Strahlen des weissen Lichtes absorbiert, mit der Temperatur, und zwar wandert das Absorptionsgebiet aus dem violett (das die Ergänzungsfarbe gelb ergiebt, vgl. S. 13) nach dem Grün, also nach den längeren Wellen, wenn die Temperatur steigt.

Die wässerige Lösung des Kaliumchromats zeigt eine basische Reaktion. Dies rührt nicht daher, dass die Chromsäure eine schwache Säure im eigentlichen Sinne ist, sondern hat seinen Grund in der grossen Neigung der Chromate, in Salze der kondensierten Dichromsäure überzugehen, wodurch ein der Hydrolyse ähnlicher Vorgang bewirkt wird. Setzt man nämlich irgend eine auch sehr schwache Säure zur Lösung des Kaliumchromats, so findet eine Farbänderung von gelb in gelbrot statt, und aus der Lösung krystallisiert ein anderes Kaliumsalz, dessen Zusammensetzung durch die Formel $K_2Cr_2O_7$ ausgedrückt ist. Es ist also das Kaliumsalz der Säure $H_2Cr_2O_7$, einer kondensierten, d. h. aus zwei Verbindungsgewichten Chromsäure unter Austritt von einem Verbindungsgewicht Wasser entstandenen Säure. Wir haben bei der schwefligen und Schwefelsäure bereits derartige Verbindungen kennen gelernt, die als „Pyrosäuren“ von den normalen unterschieden wurden. Die entsprechende Chromsäure nennt man indessen nicht Pyrochromsäure, sondern Dichromsäure.

Die Umwandlung des Chromations in das Dichromation erfolgt nach der Gleichung $2\,CrO_4'' + 2\,H^{\cdot} = Cr_2O_7'' + H_2O$. Es ist also dazu Wasserstoffion erforderlich, und deshalb tritt sie beim Ansäuren der Chromate, die das Ion CrO_4'' enthalten, ein. In den Lösungen der normalen Chromate wird hierzu das Wasserstoffion des Wassers in Anspruch genommen; daher bleibt Hydroxylion übrig und die Lösung reagiert basisch. Die hier eintretende Hydrolyse ist von der gewöhnlichen (S. 255) dadurch verschieden, dass hier nicht eine neutrale Verbindung entsteht, sondern ein kondensiertes Ion.

Aus diesem Grunde kann auch eine Lösung von Chromsäure, H_2CrO_4, nicht bestehen, da hier ja das für die Umwandlung erforderliche Wasserstoffion vorhanden ist. Wenn man eine konzentrierte Lösung von Kaliumdichromat mit überschüssiger Schwefelsäure behandelt, so scheidet sich Chromtrioxyd, CrO_3, das Anhydrid der Chromsäure und der Dichromsäure aus, ein in langen roten Nadeln krystallisierender, in Wasser leicht löslicher Stoff, der sehr kräftig oxydierende Wirkungen zeigt. Die wässerige Lösung des Chromtrioxyds hat nicht die hellgelbe Farbe des Chromations, sondern die gelbrote des Dichromations, und auch ihr Verhalten bezüglich der Erniedrigung des Gefrierpunktes und der elektrischen Leitfähigkeit lässt nur die Auffassung zu, dass sie die Ionen Cr_2O_7'' und $2\,H^{\cdot}$ enthält. Wird Kaliumdichromat mit Kaliumhydroxyd zusammengebracht, so wird die Lösung hellgelb und enthält Kaliumchromat. Es findet die Reaktion statt: $Cr_2O_7'' + 2\,OH' = 2\,CrO_4'' + H_2O$. Sie ist die Umkehrung der eben angegebenen Reaktion und findet durch die Einwirkung des Hydroxylions statt. Daher kann Dichromation in erheblicheren Mengen bei Gegenwart von Hydroxylion ebensowenig bestehen, wie Chromation in Gegenwart von Wasserstoffion.

Chromtrioxyd kommt gegenwärtig wohlfeil in den Handel, da es vielfach in Voltaschen Ketten und in der chemischen Industrie als Oxydationsmittel verwendet wird und wegen seiner Leichtlöslichkeit konzentriertere Flüssigkeiten herzustellen gestattet, als das früher angewendete Kaliumdichromat. Es verliert schon durch blosses Erhitzen einen Teil seines Sauerstoffs, indem es in Chromoxyd übergeht. Leichter erfolgt der Übergang bei Gegenwart von Säuren, insbesondere Schwefelsäure, die ein entsprechendes Chromisalz bilden. Dies gilt ebenso für die Anwendung des Chromtrioxyds als Oxydationsmittel. Salzsäure entwickelt nicht Sauerstoff, sondern, indem sie selbst oxydiert wird, Chlor.

Kaliumdichromat ist ein rotgefärbtes Salz, das fast neutral reagiert, in dessen Lösung also nicht etwa ein saures Chromat anzunehmen ist. Es schmilzt leicht zu einer dunklen Flüssigkeit, die beim Erstarren unter Krystallisation zu einem Pulver zerfällt. In Wasser ist es mässig (1 : 10 bei Zimmertemperatur) löslich; es krystallisiert wasserfrei.

Wenn Kaliumdichromat und Schwefelsäure zu Oxydationszwecken verwendet werden, so bildet sich gerade Chromalaun: $K_2Cr_2O_7 + 4\,H_2SO_4 = 2\,KCr(SO_4)_2 + 4\,H_2O + 3\,O$.

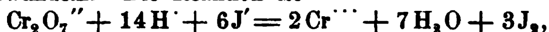
Die entsprechenden Natriumsalze, Natriumchromat und Natriumdichromat, verdrängen zur Zeit die Kaliumsalze in ihren Anwendungen, da sie sich durch Schmelzen von Chromeisenstein und Soda (und Kalk, zur Erleichterung der Reaktion) wohlfeiler gewinnen lassen, als die Kaliumsalze. Das normale Chromat krystallisiert mit $10 H_2O$ in den Formen und mit den allgemeinen Löslichkeitsverhältnissen des Glaubersalzes (S. 492), das Dichromat mit $2 H_2O$.

Von anderen Chromaten ist noch das Baryumchromat zu erwähnen, welches in Gestalt eines hellgelben Niederschlages gewonnen wird, wenn die Ionen $Ba^{\cdot\cdot}$ und CrO_4'' in einer Lösung zusammentreffen. Das Salz ist sehr beständig, erträgt Glühhitze ohne Zersetzung und wird deshalb als gelbe Farbe in der Porzellanmalerei angewendet.

Das Baryumdichromat ist nicht für sich bekannt, doch lässt sich aus den bekannten Thatsachen entnehmen, dass es in Wasser löslich ist. Bringt man die Ionen $Ba^{\cdot\cdot}$ und Cr_2O_7'' in Lösung zusammen, so entsteht nicht das entsprechende Salz, sondern es bildet sich ein Niederschlag von Baryumchromat und die Flüssigkeit wird sauer. Die Fällung ist nicht vollständig, denn wenn man z. B. äquivalente Mengen von Chlorbaryum und Kaliumdichromat angewendet hat, so bleibt etwa ein Drittel des Baryums in der Lösung und diese hat die gelbrote Farbe des Dichromations. Die Ursache ist, dass in der Lösung des Dichromats auch Chromation anwesend ist, welches durch Umwandlung des Dichromations in Chromation unter Mitwirkung des Wassers sich in einem sehr kleinen Betrage bildet: $Cr_2O_7'' + H_2O = 2 CrO_4'' + 2 H^{\cdot}$. Es ist dies die Umkehrung der S. 615 angegebenen Reaktion; denn da es sich um ein chemisches Gleichgewicht handelt, so kann keine der möglichen Reaktionen vollständig werden, sondern es müssen alle am Gleichgewicht beteiligten Stoffe schliesslich anwesend sein. Der Lösung wird das anwesende Chromation durch die Fällung als Baryumchromat entzogen, es entsteht neues, das gleichfalls gefällt wird, und so fort. Dass nicht alles Dichromation in Chromation übergeht, rührt daher, dass gleichzeitig, wie die eben gegebene Gleichung zeigt, Wasserstoffion gebildet wird. Dessen Menge vermehrt sich durch die Reaktion; dadurch wird aber die Beständigkeit des Chromations vermindert, die des Dichromations vermehrt, und schliesslich muss Gleichgewicht eintreten. In der Lösung bestehen nebeneinander Dichromation und Baryumion, ohne dass sie sich fällen: ein Beweis dafür, dass Baryumdichromat eine leichtlösliche Verbindung ist. Die Ursache der Umwandlung des Dichromations in das Chromation ist also im vorliegenden Falle die Schwerlöslichkeit des Baryumchromats. Da offenbar diese Überlegungen allgemein gelten, so wird ein jedes Kation, das ein schwerlösliches Chromat giebt, dieses auch aus den Lösungen der Dichromate fällen. Dies trifft in der That zu, z. B. beim Blei.

Man kann sich der oxydierenden Wirkung der Chromsäure bedienen, um diese quantitativ zu bestimmen, indem man sie benutzt, um aus

Jodwasserstoff Jod frei zu machen, oder mit anderen Worten Jodion in Jod zu verwandeln. Die Reaktion ist



$$Cr_2O_7'' + 14H^{\cdot} + 6J' = 2Cr^{\cdot\cdot\cdot} + 7H_2O + 3J_2,$$

wozu auf beiden Seiten noch 6 Äquivalente eines beliebigen Anions kommen, um die Gleichung vollständig zu machen. Es ergiebt sich daraus, dass die Reaktion eine grosse Menge Wasserstoffion verbraucht, also nur in Gegenwart von viel Säure ausführbar ist. Auf ein Verbindungsgewicht Chrom werden drei Verbindungsgewichte Jod frei; durch Messung mit Thiosulfat (S. 498) kann man dessen Menge leicht und genau bestimmen.

Lichtempfindliche Chromatgemische. Während die Chromate für sich nicht erheblich lichtempfindlich sind, werden sie es in hohem Masse, wenn sie mit reduzierenden Stoffen, z. B. organischen Substanzen, wie Papier, Gummi, Leim u. s. w. in Berührung sind. Und zwar ist die Lichtempfindlichkeit merkwürdigerweise bei den trockenen Gemischen viel grösser, als wenn sie feucht sind. Auf dieser Eigenschaft beruht eine grosse Anzahl von photographischen und phototypischen Methoden, von denen einige erwähnt werden mögen.

Ein Gemisch von Leim und einem löslichen Chromat erlangt durch Belichtung die Eigenschaft, dass der Leim unlöslich wird. Dies beruht darauf, dass die Chromsäure zu Chromoxyd reduziert wird, welches mit dem Leim eine unlösliche Verbindung bildet (S. 613). Vermischt man das genannte Gemenge mit irgend einem Farbstoff, überzieht damit Papier und setzt es unter einem durchsichtigen Bilde dem Lichte aus, so wird der Überzug an den Stellen unlöslich, wo das Licht hat einwirken können, während es dort löslich bleibt, wo sich undurchsichtige Stellen des Bildes befunden haben. Behandelt man das präparierte Papier nach der Lichtwirkung mit warmem Wasser, so löst sich der Überzug an den Stellen auf, wo er gegen die Lichtwirkung geschützt war, während an den belichteten Stellen die Farbe bleibt. Um also ein Bild in den richtigen Verhältnissen zu erlangen, muss man ein „Negativ" anwenden, d. h. ein durchsichtiges Bild, in dem die dunklen Stellen durchsichtig, die hellen Stellen undurchsichtig sind. Solche Bilder werden bei dem gewöhnlichen photographischen Verfahren mit Silbersalzen (s. u.) erhalten.

Ein anderes Verfahren beruht darauf, dass ein Gemisch von Leim und Chromat an den belichteten Stellen die Eigenschaft erlangt, fette Druckfarbe anzunehmen, während die nicht belichteten Stellen (nach der Behandlung der Platte mit Wasser) sich durch diese nicht färben. Walzt man daher ein solches Bild mit Druckfarbe ein und legt ein weisses Papier darauf, so entsteht ein Abzug, in dem wieder die belichteten Stellen dunkel, die unbelichteten hell erscheinen.

Wird mit dem Chromatleimgemisch eine Metallplatte überzogen und nach der Belichtung der löslich gebliebene Teil durch warmes Wasser entfernt, so kann das hier blossgelegte Metall durch eine aufgegossene

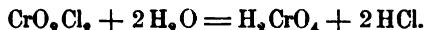
Säure tiefgeätzt werden. Auf solche Weise lassen sich Druckplatten herstellen.

Durch diese Beispiele sind die möglichen Mannigfaltigkeiten nicht erschöpft, doch muss auf weitere Einzelheiten verzichtet werden.

Chromylchlorid und Chlorochromsäure. Die Ähnlichkeit der Chromsäure mit der Schwefelsäure zeigt sich ferner darin, dass sie die beiden Chloride zu bilden vermag, welche durch Ersatz von Hydroxyl durch Chlor aus der Säure abgeleitet werden können.

Chromylchlorid, CrO_2Cl_2, bildet sich als eine rote, dem Brom ähnliche Flüssigkeit, die bei 118° siedet und schon bei gewöhnlicher Temperatur einen merklichen Dampfdruck zeigt, wenn man ein Gemisch von Kaliumdichromat und Chlornatrium mit Schwefelsäure destilliert. Da der Stoff gegen Wasser sehr empfindlich ist, so muss man das bei der Reaktion entstehende Wasser dadurch binden, dass man anhydridhaltige oder rauchende Säure anwendet.

Mit Wasser zersetzt sich das Chromylchlorid nach Art der Säurechloride in Säure und Chlorwasserstoff:



$$CrO_2Cl_2 + 2H_2O = H_2CrO_4 + 2HCl.$$

Das der Chlorsulfonsäure entsprechende erste Chlorid der Chromsäure ist nicht bekannt, wohl aber kennt man Salze der Chlorochromsäure. Das Verhältnis ist also gerade umgekehrt wie bei der Schwefelsäure, wo zwar die freie Säure bekannt war, nicht aber die Salze. Man erhält das Kaliumchlorochromat, $KCrO_3Cl$, wenn man Kaliumdichromat aus stark salzsaurer Lösung krystallisiert, als ein gelbrotes, wasserfreies Salz: $K_2Cr_2O_7 + 2HCl = 2KCrO_3Cl + H_2O$. Beim Umkrystallisieren aus reinem Wasser zerfällt es wieder in Salzsäure und Kaliumdichromat. Beim Erhitzen entwickelt es Chlor.

* Man bedient sich der Bildung des Chromylchlorids, um Chlorion neben Brom- und Jodion zu erkennen. Destilliert man die betreffenden Salze mit Kaliumdichromat und rauchender Schwefelsäure, so geht Chlorion als Chromylchlorid über, während Brom und Jod im freien Zustande destillieren. Das Destillat wird mit Ammoniak behandelt, wobei Chromylchlorid eine gelbe Lösung von Ammoniumchromat giebt, während Brom und Jod sich farblos lösen.

Auch ein Chromylfluorid, CrO_2Fl_2, eine rote, sehr flüchtige Flüssigkeit, ist bekannt; es wird ähnlich dem Chlorid durch Destillation eines Chromats mit Flussspat und rauchender Schwefelsäure erhalten. Mit Wasser zersetzt es sich sehr schnell.

Überchromsäure. Mit diesem Namen bezeichnet man eine höhere Oxydationsstufe des Chroms, welche sich bildet, wenn eine saure Lösung von Dichromsäure mit Wasserstoffperoxyd zusammenkommt. Die Lösung färbt sich alsbald blau; doch ist die Färbung nicht beständig, denn nach kurzer Zeit entwickelt sich Sauerstoffgas und in der Lösung bleibt ein Chromisalz. Man kann die Erscheinung etwas dauerhafter machen, wenn

man die blaue Flüssigkeit mit Äther schüttelt; der blaue Stoff geht dann in den Äther über und hält sich dort viel länger.

Die Zusammensetzung dieser blauen Verbindung ist zwar bestimmt worden, doch sind die bei dieser Reaktion stattfindenden Verhältnisse noch nicht genügend aufgeklärt, um hier behandelt werden zu können.

Da die blaue Färbung bereits bei sehr kleinen Mengen Wasserstoffperoxyds sichtbar wird, so dient eine angesäuerte Lösung eines Chromats als Reagens auf Wasserstoffperoxyd.

Dreissigstes Kapitel.

Kobalt und Nickel.

An das Eisen schliessen sich zwei Metalle, Kobalt und Nickel, die diesem ähnlich sind, was die Verbindungen der Ferroreihe anlangt; die der Ferrireihe entsprechenden Verbindungen sind unbeständig, bez. unbekannt. Die Metalle teilen mit dem Eisen ferner die Eigenschaft, ausgeprägt magnetisch zu sein, und sind auch Begleiter des Eisens in den Meteoriten. Beide kommen in der Natur nicht gerade selten vor, sind indessen bei weitem spärlicher verbreitet, als Eisen. Sie finden sich hauptsächlich als Bestandteile verwickelt zusammengesetzter Schwefel- und Arsenverbindungen, aus denen sie gewonnen werden, indem man sie zunächst durch Rösten, d. h. oxydierendes Erhitzen an der Luft von Schwefel und Arsen befreit, wobei sie in ihre Oxyde übergehen. Diese Oxyde werden auf nassem Wege durch gebrochene Fällung der aus ihnen hergestellten Salze getrennt.

Die beiden Elemente stellen grau- bez. gelbweisse Metalle vor, deren Schmelzpunkt sehr hoch, wenn auch unter dem des reinen Eisens liegt. Es sind harte und zähe Metalle, die eine schöne Politur annehmen, sich an der Luft nahezu unverändert halten, und einen ziemlich bedeutenden technischen Wert haben.

Die beiden Elemente bilden zweiwertige elementare Ionen; ferner sind beide sehr geneigt, komplexe Ionen aller Art zu bilden. Insbesondere beim Kobalt besteht ein ausserordentlicher Reichtum mannigfaltiger Verbindungen, vorwiegend mit Stickstoff in seinen verschiedenen Verbindungsreihen Cyan, Ammoniak und den Sauerstoffverbindungen.

Die Verbindungsgewichte dieser Elemente sind durch die Analyse ihrer Halogenverbindungen bestimmt worden und haben sich ergeben zu

$$Co = 59{\cdot}0 \qquad Ni = 58{\cdot}7.$$

Metallisches Kobalt lässt sich als Pulver leicht erhalten, wenn man das Oxyd im Wasserstoffstrome erhitzt. In geschmolzenen Massen gewinnt man es am leichtesten durch Reduktion mit Aluminium nach dem Verfahren von Goldschmidt. Es ist ein zähes Metall, das sich leicht

polieren lässt und einen hohen Glanz zeigt. Technische Anwendung hat es im metallischen Zustande noch nicht gefunden.

In Säuren löst es sich nur sehr langsam unter Wasserstoffentwickelung, leicht dagegen in Salpetersäure. Die entstehenden Lösungen sind rot gefärbt, unabhängig von der Natur der Säure; daraus ist zu schliessen, dass die rote Farbe dem Kobaltion zukommt. Das in den Salzen enthaltene Kobaltion ist zweiwertig und verhält sich im allgemeinen dem Ferroion ähnlich.

Durch Alkalien erhält man aus den Salzen einen blauvioletten Niederschlag von Kobalthydroxyd, $Co(OH)_2$, der sich beim Erhitzen unter Abschluss von Sauerstoff in grünes Kobaltoxydul, CoO, sein Anhydrid, verwandelt. An der Luft wird bei Rotglut Sauerstoff aufgenommen, wobei ein dem Magneteisen entsprechendes Oxyduloxyd, Co_3O_4, entsteht, welches in der Weissglut wieder in das Oxydul verwandelt wird.

In überschüssigen Alkalien löst sich das Kobalthydroxyd nicht (ausser spurenhaft bei sehr hoher Konzentration), dagegen leicht in Ammoniaksalzen. Die Reaktion ist zunächst eine ähnliche, wie beim Magnesiumhydroxyd; setzt man indessen viel überschüssiges Ammoniak hinzu, so geht die rote Farbe in eine gelbbraune über, zum Zeichen, dass sich eine neue komplexe Verbindung bildet. Wird die Flüssigkeit mit viel Wasser verdünnt, so scheidet sich blaues Kobalthydroxyd in Flocken ab. Die ammoniakalische Lösung nimmt wie die des Mangans aus der Luft Sauerstoff auf; dabei bilden sich komplexe Salze, die später Erwähnung finden werden.

Von den Salzen des Kobalts ist das bekannteste **Kobaltnitrat**, $Co(NO_3)_2$, ein leichtlösliches, mit $6\,H_2O$ krystallisierendes Salz, welches in der analytischen Chemie Anwendung findet.

Kobaltchlorid, $CoCl_2 . 6\,H_2O$, ist gleichfalls leichtlöslich. Es bildet eine grosse Anzahl niederer Hydrate, von denen die wasserärmeren blau gefärbt sind. Auch die konzentrierten wässerigen Lösungen, die in der Kälte rot sind, zeigen in der Hitze eine blaue Farbe. Diese tritt noch leichter hervor, wenn die Lösung reichlich Chlorion in der Gestalt von Chlornatrium oder Chlorwasserstoff enthält. Die Ursache ist, dass aus dem rotgefärbten Kobaltion unter diesen Umständen das nichtdissociierte Salz entsteht, dessen wasserärmere Formen blau gefärbt sind.

*Man hat diese Erscheinung früher als eine grosse Merkwürdigkeit angesehen und das Kobaltchlorid als „sympathetische Tinte“ benutzt. Schreibt man nämlich mit einer Lösung des Salzes auf Papier, so sind die blassroten Schriftzüge in gewöhnlichem Zustande kaum erkennbar. Sowie man aber das Papier erwärmt und dadurch das Salz in die wasserärmere Form überführt, tritt die blaue Färbung sehr deutlich hervor.

*Ein mit einer konzentrierten Lösung des Salzes getränktes Gewebe nimmt, wenn es der Luft ausgesetzt ist, je nach deren Feuchtigkeitsgehalt verschiedene Farben an: in trockener Luft wird es blau, in feuchter blassrot; dazwischen treten violette Farben auf. Man benutzt ein solches

Gewebe als rohes Hygroskop, um aus der Farbe auf den Feuchtigkeitsgehalt der Luft und die Wahrscheinlichkeit eines Regens zu schliessen.

* Diese Eigenschaften kommen nicht ausschliesslich dem Chlorid des Kobalts zu; auch seine anderen Salze zeigen sie mehr oder weniger ausgeprägt. Insbesondere sind die wasserfreien Salze des Kobalts alle blau gefärbt.

Kobaltsulfat, $CoSO_4 . 7 H_2O$, krystallisiert gewöhnlich in den Formen des Eisenvitriols; je nach der Temperatur erhält man wie bei den anderen Vitriolen verschieden geformte Salze, z. T. mit verschiedenem Wassergehalt. Mit Kalium- oder Ammoniumsulfat entstehen monokline Doppelsalze des mehrfach erwähnten Typus mit $6 H_2O$.

Kobaltsilikate. Wenn man Glas mit Kobaltverbindungen schmilzt, so erhält man dunkelblaue Glasflüsse, die ihre Farbe dem Kobaltsilikat verdanken. Dieses erteilt schon bei verhältnismässig geringer Menge dem Glase (und ebenso der Borax- und Phosphorsalzperle) eine dunkelblaue Färbung; das durchgehende Licht zeigt sich aus Blau nebst Violett und aus Rot zusammengesetzt, während die zwischenliegenden gelbroten, gelben und grünen Strahlen sehr vollständig absorbiert sind. Diese Eigenschaft bedingt die Anwendung des Kobaltglases zur Erkennung der Kaliumflamme neben der des Natriums.

In der Technik macht man hiervon Anwendung zur Herstellung blauer Gläser, ferner blauer Farben für Porzellan und anderer blauer Farben. Das fein gepulverte blaue Kobaltglas dient als Smalte oder „Kobalt“ als Maler- und Anstrichfarbe, die durch sehr grosse Widerstandsfähigkeit gegen chemische Einflüsse ausgezeichnet ist. Als Porzellanfarbe wird gewöhnlich mehr oder weniger reines Kobaltoxyduloxyd angewendet, das mit den Silikaten der Glasur in Kobaltsilikat übergeht; die Farbe hat gegenüber den meisten anderen den Vorzug, dass sie das Scharffeuer des Porzellanofens aushält und deshalb unter der Glasur angebracht werden kann, während die weniger beständigen Farben erst nach der Fertigstellung des Stückes auf die Glasur bei geringerer Hitze aufgebrannt werden müssen, wodurch sie viel weniger dauerhaft sind.

Schwefelkobalt, CoS, wird als ein schwarzer Niederschlag erhalten, wenn man Kobaltsalze mit Schwefelammonium fällt; ebenso entsteht der Niederschlag in einer Kobaltsalzlösung, die mit überschüssigem Natriumacetat versetzt ist, beim Einleiten von Schwefelwasserstoff. Ist die Lösung stark sauer, d. h. enthält sie Wasserstoffion in etwas erheblicherer Konzentration, so entsteht kein Niederschlag.

Während aber andere Sulfide, welche ähnliche Löslichkeitsverhältnisse haben, sich in verdünnten Lösungen stärkerer Säuren wieder leicht auflösen (vgl. Zink), so erweist sich der einmal entstandene Niederschlag von Schwefelkobalt in Säuren unlöslich. Die Erklärung dieser auffallenden Erscheinung liegt wahrscheinlich darin, dass der Niederschlag gleich nach seiner Fällung eine Zustandsänderung erleidet, durch welche er weniger löslich wird. Für analytische Zwecke kann man dies Verhalten

gut verwenden, da man dadurch Kobalt (und Nickel, welches sich ähnlich verhält) von den Schwefelmetallen trennen kann, welche diese Eigentümlichkeit nicht zeigen.

Andere Kobaltverbindungen. Glüht man irgend ein Kobaltsalz mit überschüssiger Thonerde, so entsteht eine schön blau gefärbte ungeschmolzene Masse, die auch als Farbe Verwendung findet. Man bedient sich dieser Reaktion zur Erkennung der Thonerde vor dem Lötrohre. Mit Zinkoxyd entsteht eine lebhaft grüne Masse.

Ein dem Eisenoxyd entsprechendes höheres Oxyd des Kobalts Co_2O_3 erhält man durch schwaches Glühen des Kobaltnitrats; das entsprechende Hydroxyd durch die Einwirkung starker Oxydationsmittel, wie Natriumhypochlorit auf Kobaltohydroxyd. Doch bildet dies Hydroxyd keine beständigen Salze, wenn man auch u. a. Lösungen von Kobaltisalzen erhält, falls man Kobaltosalze an einer Anode von Platin der oxydierenden Wirkung des elektrischen Stromes aussetzt. Diese Salze zeichnen sich durch eine schön dunkelgrüne Färbung aus, unterliegen aber sehr der hydrolytischen Zersetzung.

Komplexe Salze des Kobalts. Vom Kobalt leiten sich zunächst zwei Reihen von Cyanverbindungen ab, die den beiden Eisencyanreihen entsprechen. Es giebt also ein vierwertiges Kobaltocyanion $Co(CN)_6''''$ und ein dreiwertiges Kobalticyanion $Co(CN)_6'''$, und deren Abkömmlinge. Von beiden ist das zweite bei weitem das beständigere.

In der Kälte entsteht aus Kobaltosalz und Cyankalium eine rote Lösung, aus der man unter besonderen Vorsichtsmassregeln ein violettes Salz erhält, das dem Ferrocyankalium ähnlich ist. Beim Erhitzen entfärbt sich die Lösung, indem sie unter Zersetzung des Wassers und Entwickelung von freiem Wasserstoff in die Kobaltiverbindung übergeht, und beim Eindampfen erhält man das farblose, sehr beständige Kobalticyankalium $K_3Co(CN)_6$, aus dem man die gleichfalls äusserst beständige Kobalticyanwasserstoffsäure, $H_3Co(CN)_6$, in Gestalt farbloser, saurer, leichtlöslicher Nadeln erhalten kann.

Ein anderes komplexes Salz, das in seiner Formel eine gewisse Ähnlichkeit mit dem eben beschriebenen hat, erhält man, wenn man die Lösung eines Kobaltsalzes mit Kaliumnitrit versetzt und Essigsäure hinzufügt. Die rote Farbe der Lösung verschwindet und macht einer gelben Platz; nach einiger Zeit findet sich dann alles Kobalt in Gestalt eines gelben krystallinischen Salzes, das als ein schweres Pulver sich absetzt. Das Salz ist in seiner Mutterlauge sehr schwer löslich, so dass man in dieser Form auch sehr geringe Mengen Kobalt abscheiden und erkennen kann. Die Reaktion ist dadurch besonders wertvoll, dass Nickel sie nicht giebt, während sonst es in fast allen anderen Reaktionen mit dem Kobalt übereinstimmt.

Bei der Analyse zeigt sich das Salz nach der Formel $K_3Co(NO_2)_6$ zusammengesetzt; es ist das Kaliumsalz des dreiwertigen Nitrokobaltions $Co(NO_2)_6'''$. Von dem analog zusammengesetzten Kobalticyanion unter-

scheidet sich dieses indessen durch seine viel geringere Beständigkeit, denn es ist als Säure nicht bekannt, sondern nur in neutralen Salzen.

Kobaltammoniakverbindungen. Wenn man Kobaltsalze mit überschüssigem Ammoniak versetzt und die entstehenden Lösungen oxydierenden Einwirkungen, z. B. dem Luftsauerstoff aussetzt, so entstehen äusserst mannigfaltige Verbindungen, deren empirische Zusammensetzung die eines Kobaltisalzes plus drei bis sechs Verbindungsgewichten Ammoniak ist. In Formeln würden also z. B. die Chloride die Zusammensetzung $CoCl_3 . n\,NH_3$ haben, wo n gleich 3, 4, 5 oder 6 sein kann. Diese Salze verhalten sich indessen keineswegs wie Kobaltisalze, denn sie sind meist sehr beständig, geben nicht die gewöhnlichen Reaktionen des Kobalts, wohl aber besondere Reaktionen, die in den verschiedenen Reihen wesentlich verschieden sind, und sind demnach Salze neuer Kationen, die aus Kobalt und den Elementen des Ammoniaks bestehen. Man könnte sie daher zunächst als Verbindungen neuer dreiwertiger Kationen auffassen, welche die Zusammensetzung $Co(NH_3)_n^{\cdot\cdot\cdot}$ haben. Diesem steht aber der Umstand entgegen, dass auch die in den Salzen enthaltenen Anionen nicht immer die ihnen zukommenden Reaktionen zeigen, so dass man weiter schliessen muss, dass auch die Elemente der Anionen teilweise in dem komplexen Kation enthalten sind.

Einen Überblick über diese Mannigfaltigkeit gewinnt man durch die folgende Regel. Man betrachtet das Kobalt in diesen Verbindungen als neunwertig und das Ammoniak als zweiwertig. Dann kann man die Verbindungen immer so formulieren, dass die nicht dissociierbaren Anionen als unmittelbar mit dem neunwertigen Kobalt verbunden erscheinen, während die dissociierbaren Anionen als durch Ammoniak mittelbar mit dem Kobalt verbunden auftreten. Hierzu kommt noch die erfahrungsmässige Regel, dass nie mehr als drei Äquivalente Anion (mittelbar und unmittelbar) mit einem Mol Kobalt verbunden sind. Daraus ergeben sich folgende Möglichkeiten:

Dreiwertig $$\mathrm{Co}\begin{matrix}(\mathrm{NH_3-D})_3\\(\mathrm{NH_3})_3\end{matrix}$$

Zweiwertig $$\begin{matrix}(\mathrm{NH_3-D})_2\\\mathrm{Co}(\mathrm{NH_3})_2\\\mathrm{G}\end{matrix}$$

Einwertig $$\mathrm{Co}\begin{matrix}\mathrm{NH_3-D}\\(\mathrm{NH_3})_4\end{matrix} \quad \text{und} \quad \begin{matrix}\mathrm{NH_3-D}\\\mathrm{Co}(\mathrm{NH_3})_3\\\mathrm{G_2}\end{matrix}$$

Nullwertig $$\mathrm{Co}\begin{matrix}(\mathrm{NH_3})_3\\\mathrm{G_3}\end{matrix}$$

In den Formeln sind zur besseren Unterscheidung die dissociierbaren Anionen mit einem D, die nichtdissociierbaren oder gebundenen mit einem G bezeichnet.

Diese Fälle werden nun noch dadurch sehr viel mannigfaltiger, dass nicht nur die verschiedensten Anionen vorhanden sein können, sondern auch an Stelle des Ammoniaks andere Stoffe, namentlich Wasser, aber ausserdem noch zahlreiche organische Verbindungen eintreten können.

Die unmittelbar an Kobalt gebundenen Anionen sind übrigens nicht vollkommen gebunden, sondern erleiden auch ihrerseits je nach ihrer Natur eine kleinere oder grössere Dissociation, die zwar der der anderen Ionen nachzustehen pflegt, aber doch keineswegs immer zu vernachlässigen ist.

Die Beschreibung dieser zahlreichen Verbindungen soll hier nicht vorgenommen werden, zumal noch mancherlei ungelöste Zweifel über ihre Natur bestehen. Es soll nur allgemein angegeben werden, dass die komplexen Kationen dieser Salze fast alle mehr oder weniger lebhaft gefärbt sind; die frühere Bezeichnung dieser Verbindungen rührt in der That von ihren Färbungen her; die „Luteokobaltiaksalze“ sind die Verbindungen des ersten Typus, die Purpureosalze gehören dem zweiten, die Praseo-, Flaveo- und Croceosalze dem dritten Typus an. Die komplexen Kationen bilden mit Hydroxyl meist starke Basen, die in Wasser löslich sind und die Reaktionen des Hydroxylions in ausgeprägtester Weise zeigen. Ihre Salze sind häufig sehr schwer löslich in Wasser.

Nickel. Im Gegensatz zum Kobalt, das im metallischen Zustande keine Verwendung findet, ist metallisches Nickel ein vielgebrauchtes Material. Früher benutzte man es nur in Legierungen; so ist Neusilber eine Legierung von Nickel mit Zink und Kupfer. Seit einigen Jahrzehnten sind indessen die in der Schwerschmelzbarkeit des Nickels liegenden Schwierigkeiten überwunden (namentlich seitdem in einem kleinen Zusatz von metallischem Magnesium oder Aluminium ein Mittel gefunden worden ist, es leichter zusammenzuschmelzen), und gegenwärtig findet es eine ausgedehnte Anwendung in Fällen, wo ein zähes und hartes, an der Luft haltbares und schwer schmelzbares Metall erforderlich ist. So hat es namentlich zu Geräten im Laboratorium und im Haushalte eine steigende Verwendung gefunden.

Grosse Mengen Nickel werden ferner mit Hilfe des elektrischen Stromes als Überzug auf andere Metalle niedergeschlagen. Sie bekleiden diese mit einer widerstandsfähigen, fast silberweissen Schicht, die sich auch an feuchter Luft gut hält, so dass die „Vernickelung“ mannigfaltiger Gegenstände aus Eisen oder Messing eine ausgedehnte Industrie geworden ist.

* Die elektrische Fällung eines Metalls beruht darauf, dass an der Kathode eines Stromkreises die Kationen aus dem Ionenzustande in den neutralen übergehen. Geschieht dies mit Nickelion, so geht dieses in metallisches Nickel über, das sich überall dort absetzt, wo der positive Strom die Flüssigkeit verlässt. Hierbei haben verschiedene Umstände, wie Stromstärke, Beschaffenheit der Lösung u. s. w., einen erheblichen Einfluss darauf, ob sich das Metall in zusammenhängender, glänzender

Schicht abscheidet, oder als unzusammenhängendes Pulver, und die Technik der Galvanostegie, wie man das Verfahren nennt, beruht auf der Kenntnis und Anwendung der Umstände, welche einen guten Niederschlag sichern. Wissenschaftlich ist auf diesem technisch sehr wichtigen Gebiete nur sehr wenig erforscht, so dass sich keine allgemeinen Regeln angeben lassen.

* Damit das Vernickelungsbad, das an die zu überziehenden Gegenstände beständig Metall abgiebt, nicht verarmt, stellt man die Anode des Bades aus metallischem Nickel her. Dadurch entlädt sich das Anion nicht, sondern es geht umgekehrt ebensoviel neutrales oder metallisches Nickel in den Ionenzustand über, als an der Kathode ausgeschieden wurde, und der ganze Vorgang besteht darin, dass an der Anode Metall in Ion übergeht, durch den Strom an die Kathode geführt wird und dort wieder aus dem Ionenzustande in den metallischen übergeht. Theoretisch hätte der Strom hierbei so gut wie keine Arbeit zu leisten; thatsächlich ist indessen wegen Verschiedenheiten in der Konzentration und anderer Umstände ein grösserer oder kleinerer Betrag an Stromarbeit erforderlich, welche in der sogenannten Polarisation des Bades oder der „Badspannung" ihren Ausdruck findet.

Nickel bildet ein zweiwertiges elementares Ion, das Nickelion $Ni^{\cdot\cdot}$, welches schön grün gefärbt ist; diese Farbe ist in allen Lösungen von Nickelsalzen, die dies Ion enthalten, vorhanden. Eine höhere Oxydationsstufe vermag das Nickel allerdings auch zu bilden; diese ist aber höchst unbeständig und verhält sich nicht als salzbildendes Oxyd. Komplexe Ionen kann das Nickel bilden, doch sind diese weder so mannigfaltig, noch so beständig, wie die des Kobalts; hierin besteht der wesentlichste Unterschied der sonst so ähnlichen Elemente.

Nickelsalze gewinnt man durch Auflösung von metallischem Nickel in Salpetersäure; die Zersetzung wässeriger Säurelösungen unter Wasserstoffentwickelung erfolgt bei Nickel nur sehr schwach und langsam. Nimmt man Königswasser, so erhält man das Chlorid; durch Eindampfen des Nitrats mit Schwefelsäure führt man es in das Sulfat über.

Aus den grünen Lösungen der Nickelsalze wird durch lösliche Basen ein blassgrüner Niederschlag von Nickelhydroxyd, $Ni(OH)_2$, gefällt, der in der Hitze Wasser verliert und in graues Nickeloxyd, NiO, übergeht. In Alkalien ist Nickelhydroxyd nicht löslich, wohl aber in Ammoniak. Da sich hierbei die Flüssigkeit lasurblau färbt, so kann man schon erkennen, dass es sich um die Bildung eines neuen Ions handelt. Die Untersuchung der festen Salze hat ergeben, dass es sich möglicherweise um zwei verschiedene Ionen handelt, von denen das eine 4 und das andere 6 NH_3 auf ein Nickel enthält; die Ionen haben also die Formeln $Ni(NH_3)_4^{\cdot\cdot}$ und $Ni(NH_3)_6^{\cdot\cdot}$; sie sind beide blau.

* Von den ammoniakhaltigen komplexen Ionen des Kobalts unterscheiden die des Nickels sich nicht nur dadurch, dass sie von zweiwertigem Nickel abstammen, sondern auch durch ihre viel geringere

Beständigkeit. Während man die meisten Kobaltammoniakverbindungen mit Basen zusammenbringen, ja zum Teil sogar kochen kann, ohne dass Ammoniak messbar abgespalten wird, verlieren die Salze der Nickelammoniakionen im festen Zustande schon an der Luft langsam ihr Ammoniak und schnell beim Erwärmen. Es ist also der Dissociationsdruck dieser Verbindungen in Bezug auf Ammoniak schon bei gewöhnlicher Temperatur von merklicher Grösse, während er bei den Kobaltverbindungen unmessbar klein ist.

Die Nickelsalze sind denen des Kobalts ähnlich und meist isomorph. Grössere Bedeutung hat unter ihnen das Nickelsulfat, das gewöhnlich in quadratischen Krystallen mit $6\,H_2O$ erscheint, eine Form, die bei den anderen Vitriolen selten auftritt; es kann indessen auch in den Formen des Magnesiumsulfats und des Ferrosulfats krystallisieren. Mit Kalium- und Ammoniumsulfat bildet es Doppelsalze des vielfach erwähnten Typus. Nickelsulfat und ein Doppelsalz mit Ammoniumsulfat wird in grossen Mengen zur Herstellung der Bäder für Vernickelung gebraucht.

Mit Cyankalium geben die Nickelsalze zuerst eine grünliche Fällung von Nickelcyanür, die sich in einem Überschusse von Cyankalium zu einer gelben Flüssigkeit auflöst. Aus dieser Verfärbung ersieht man bereits, dass es sich um die Bildung eines neuen Ions handelt; beim Eindampfen krystallisiert aus der Lösung ein gelbes Salz von der Zusammensetzung $K_2Ni(CN)_4 \cdot H_2O$. Wie man sieht, ist das Nickelcyanion, welches diesem Salze zu Grunde liegt, nicht analog den komplexen Ionen des Eisens, Mangans und Kobalts zusammengesetzt; denn es ist nur zweiwertig. Auch unterscheidet es sich in seiner Beständigkeit sehr von jenen Verbindungen; versetzt man die Lösung mit Säuren, so erhält man nicht die freie Nickelcyanwasserstoffsäure, sondern es entsteht ein grünlicher Niederschlag von Nickelcyanür und Blausäure entweicht. Die Säure zerfällt also alsbald nach dem Schema $H_2Ni(CN)_4 = Ni(CN)_2 + 2\,HCN$. Man kann hierauf eine Trennung von Nickel und Kobalt begründen.

Nickelcarbonyl. Wenn man Kohlenoxyd bei etwa 30° mit feinverteiltem metallischem Nickel in Berührung hält, so verbinden sich beide Stoffe zu einer farblosen, schon bei 43° siedenden Flüssigkeit von unangenehmem Geruch und giftiger Wirkung. Die Zusammensetzung und Dampfdichte wird durch die Formel $Ni(CO)_4$ dargestellt.

In Wasser ist die Flüssigkeit nicht merklich löslich, dagegen lässt sie sich mit kohlenstoffhaltigen Flüssigkeiten, wie Benzol oder Terpentinöl, leicht mischen. An der Luft oxydiert sie sich zu Stoffen von verwickelter Zusammensetzung.

Bei etwas erhöhter Temperatur zerfällt das Nickelcarbonyl wieder in seine Bestandteile; für jede Temperatur besteht ein Verhältnis zwischen Kohlenoxyd und dampfförmigem Nickelcarbonyl, bei welchem Gleichgewicht mit metallischem Nickel besteht, und welches sich zu Gunsten des Kohlenoxyds mit steigender Temperatur verschiebt.

Durch diesen Umstand kann man Nickel aus seinen Erzen, nachdem man es bei niedriger Temperatur zu schwammigem Metall reduziert hat, in reinem Zustande ausscheiden: man leitet Kohlenoxyd darüber, erhitzt das entstandene Gasgemenge, wobei sich metallisches Nickel abscheidet, und das freigewordene Kohlenoxyd kann wieder zur Verflüchtigung neuer Nickelmengen verwertet werden. Technisch hat sich indessen das Verfahren nicht durchführen lassen, weil unter diesen Umständen das Kohlenoxyd daneben eine Zersetzung in Kohlenstoff und Kohlendioxyd, $2\,CO = C + CO_2$, erleidet, welche den Kreisprozess stört.

* Die Verschiebung des Gleichgewichts mit steigender Temperatur bewirkt, dass man metallisches Nickel von niederer Temperatur nach höherer destillieren kann. Man schliesst in eine Glasröhre, die an einem Ende etwas Nickelschwamm enthält, Kohlenoxyd ein und erhitzt das Ende, an welchem sich das Nickel nicht befindet, auf 100° oder etwas darüber. Dann bekleidet sich nach kurzer Zeit das heisse Ende mit einem schönen Spiegel von metallischem Nickel.

Einunddreissigstes Kapitel.

Zink und Cadmium.

Zink. Von den Metallen der Eisengruppe, denen das Zink vielfach ähnlich ist, unterscheidet es sich dadurch, dass es ausser zweiwertigen Ionen keine andere Verbindungsstufe bildet. In dieser Eigenschaft ist es ein Mittelglied zwischen dem Nickel, das diese Fähigkeit schon fast völlig verloren hat, und dem Magnesium, bei dem nichts davon vorhanden ist.

Zink kommt in der Natur ziemlich reichlich vor, einerseits als Sauerstoffverbindung (Karbonat und Silikat), andererseits als Schwefelzink oder Blende. Aus beiden wird Zink gewonnen, welches sich als ein weisses, ziemlich weiches, bereits bei 420° schmelzendes und bei 950° siedendes Metall darstellt, das an der Luft und im Wasser sich recht schnell oxydiert. Da indessen das entstehende Zinkhydroxyd, bez. -karbonat das darunterliegende Metall mit einer zusammenhängenden Schicht bedeckt, so schreitet die Oxydation meist langsam fort und Gegenstände aus Zink widerstehen den Einflüssen von Luft und Wasser ziemlich gut.

Gegossenes Zink ist grosskrystallinisch und brüchig. Wird das Metall aber auf etwas über 100° erhitzt, so wird es weich und zähe und lässt sich hämmern und walzen; hat es einmal diese Bearbeitung erfahren, so bleibt es auch bei gewöhnlicher Temperatur zähe. Erhitzt man es auf etwa 300°, so wird es wieder äusserst brüchig und lässt sich bei dieser Temperatur zu Pulver zerstossen; beim Abkühlen behält es eine etwas brüchige Beschaffenheit.

Zink wird ausser im reinen Zustande vielfach in Legierungen angewendet. Seine wichtigste Legierung ist die mit Kupfer; sie heisst Messing und wird beim Kupfer behandelt werden. Mit Kupfer und Nickel bildet es das Neusilber (S. 624).

Ferner dient Zink zum Überziehen des Eisens, um es gegen Rost zu schützen; dieses heisst dann „galvanisiertes" Eisen. Eiserne Gegenstände, die der Luft dauernd ausgesetzt bleiben, wie Zaungitter, landwirtschaftliche Geräte u. s. w., werden auf solche Weise haltbar gemacht. Zwar oxydiert sich das Zink in Berührung mit Eisen noch schneller, als für sich; die Oxydation bleibt aber an der Oberfläche.

Bei 420° schmilzt Zink; die Temperatur liegt niedrig genug, dass es sich leicht durch Giessen formen lässt. Bei 950° verwandelt sich Zink in einen Dampf, der an der Luft mit glänzend blauer Flamme zu Zinkoxyd verbrennt. Die Dichte dieses Dampfes ergiebt das Normalgewicht 65·4; da diese Zahl auch das Verbindungsgewicht darstellt, so ist die Formel des dampfförmigen Zinks Zn. Sie enthält also nur ein Verbindungsgewicht, während die meisten Elemente im Gas- oder Dampfzustande die doppelte Formel haben. Indessen zeigen auch die anderen Metalle, soweit sie im Dampfzustande bekannt sind, die gleiche Eigentümlichkeit, wie das Zink.

Auf der Flüchtigkeit des Zinks beruht seine technische Gewinnung. Man erhitzt die oxydischen Erze unmittelbar, das Schwefelzink, nachdem man es durch Rösten an der Luft in Zinkoxyd übergeführt hat, mit Kohle in Retorten. Das durch die Kohle aus dem Oxyd reduzierte Metall verdampft und wird in passenden Vorlagen unter Luftabschluss aufgefangen, während die Verunreinigungen zurückbleiben.

Hierbei wird ein Teil des Metalls in einer Gestalt gewonnen, in welcher es im Laboratorium oft Anwendung findet, nämlich als Zinkstaub. Solange die Temperatur der Vorlagen unter dem Schmelzpunkt des Zinks bleibt, scheidet sich das Zink in Gestalt eines feinen grauen Pulvers ab. (Die Verhältnisse sind genau die gleichen, wie bei der Bildung der Schwefelblumen.) Dieses pulverförmige Zink ist für viele chemische Zwecke geeigneter, als das zusammengeschmolzene; nur muss man bei seiner Verwendung beachten, dass es gewöhnlich eine bedeutende Menge von Zinkoxyd infolge einer beginnenden Oxydation beigemengt enthält.

In neuerer Zeit hat man sich vielfach bemüht, das Zink aus seinen Erzen so zu gewinnen, dass man es erst in ein Salz überführt und dieses durch den elektrischen Strom zerlegt. Die Schwierigkeiten, ein zusammenhängendes und oxydfreies Metall auf solchem Wege zu erhalten, scheinen noch nicht überwunden zu sein.

Zinkion. Metallisches Zink löst sich leicht in Säuren unter Entwickelung von Wasserstoff auf (S. 188) und geht in das entsprechende Zinksalz über, indem sich aus dem Metall Zinkion, $Zn^{\cdot\cdot}$, bildet.

Zinkion ist zweiwertig und ähnelt in vielen Beziehungen dem Magnesiumion. Es ist wie dieses farblos und bildet mit den verschiedenen Anionen Salze von ähnlichen Löslichkeitsverhältnissen und gleichen Krystallformen, wie Magnesiumion. Den höheren Organismen gegenüber ist Zinkion ein Gift; doch ist es als Bestandteil einzelner Pflanzen, die in zinkhaltigem Erdreich wachsen, gefunden worden.

Die Bildungswärme des Zinkions aus dem Metall beträgt 147 J. Ebensoviel beträgt daher die Wärmeentwickelung bei der Auflösung des Zinks in Säuren (S. 209).

* Bei dieser Auflösung machen sich einige bemerkenswerte Eigentümlichkeiten geltend. Reines Zink erscheint in verdünnten Säuren fast unlöslich: so wie man aber zu der Säure ein wenig eines Salzes von Kupfer, Silber, Blei oder einem anderen Metalle zufügt, das durch Zink aus seinen Lösungen abgeschieden wird, erfolgt alsbald eine schnelle Wasser-

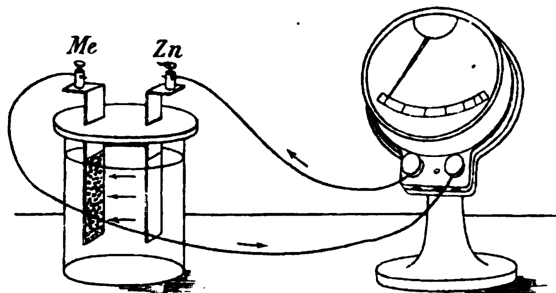


Fig. 113.

stoffentwickelung. Die Ursache hiervon wird ersichtlich, wenn man ein Stück reines Zink, das sich in einer Säure befindet, mit einem Stück eines anderen Metalls berührt: es entwickelt sich alsbald reichlich Wasserstoff, doch nur an der Oberfläche des anderen Metalls, während das Zink ruhig in Lösung geht. Benutzt man verschiedene Metalle als Kathoden eines elektrischen Stromes in verdünnter Säure, so zeigt sich, dass die Entwickelung von Wasserstoff an einer Zinkoberfläche eine erheblich grössere Spannung beansprucht, als die Wasserstoffentwickelung von einem der anderen Metalle.

* Man kann sich also den Vorgang so vorstellen, dass durch das metallische Zink dem Wasserstoffion die Ladung entzogen wird, wodurch das Zink in Zinkion übergeht, während der Wasserstoff den Gaszustand annimmt. Dieser Übergang in den Gaszustand erfolgt aber an einer Zinkoberfläche (aus noch nicht bekannten Gründen, aber durch die erforderliche Spannung nachweisbar) schwieriger, als an der Oberfläche eines anderen Metalls, und daher ist die Zersetzung gering, solange nur Zinkoberflächen für die Gasentwickelung zur Verfügung stehen. Wird aber das Zink mit einem anderen Metall leitend verbunden, an dessen

Oberfläche sich der Wasserstoff leichter entwickeln kann, so geschieht die Bildung des Zinkions und der Austritt des Wasserstoffs an verschiedenen Stellen, indem gleichzeitig ein elektrischer Strom durch die Metalle und die Säure geht. Fig. 113 zeigt die Verhältnisse anschaulich; von dem mit Zn bezeichneten Zink löst sich das Metall als Ion auf; die dazu erforderlichen positiven Elektrizitätsmengen werden dem in der Lösung vorhandenen Wasserstoffion entzogen, indem sie durch die metallische Leitung im Sinne der dazu gezeichneten Pfeile sich nach dem Zink begeben. Die gleichzeitige Entstehung eines elektrischen Stromes ist also die Voraussetzung, unter der die Auflösung des Zinks und die Entwickelung des Wasserstoffs an zwei verschiedenen Stellen stattfindet.

* Gleichzeitig giebt diese Anordnung einen Einblick in die Entstehung elektrischer Ströme in der alten Voltaschen Kette aus Zink, Kupfer und verdünnter Säure; genaueres darüber wird an etwas späterer Stelle mitgeteilt werden.

Zinkhydroxyd, $Zn(OH)_2$, fällt beim Zusatz von gelösten Basen zu einer Zinkion enthaltenden Lösung in Gestalt eines weissen, flockigen Niederschlages aus. Es ist sowohl in überschüssigem Alkali wie in überschüssigem Ammoniak löslich, wenn auch in beiden Fällen aus verschiedenen Gründen. Die Löslichkeit in Alkali beruht auf seiner Fähigkeit, Wasserstoffion aus seinem Hydroxyl abzuspalten und daher als Säure zu wirken. In diesen Lösungen ist ein Alkalizinkat, z. B. K_2ZnO_2, und das neue Ion ZnO_2'' bez. $HZnO_2'$ enthalten. Diese Löslichkeit hat also denselben Grund, wie die der Thonerde (S. 561). Die Löslichkeit des Zinkhydroxyds in Ammoniak beruht aber auf anderen Ursachen. Man könnte als solche eine Beeinflussung der Löslichkeit durch die Gegenwart von Ammoniumion ansehen, wie sie bei der sonst sehr ähnlichen Magnesia stattfindet (S. 542). Dies erscheint aber dadurch ausgeschlossen, dass Zinkhydroxyd eine viel schwächere Base sein muss, wie ja schon aus seiner Löslichkeit in Alkalien hervorgeht (S. 561). Es ist vielmehr hier die Bildung von neuen Zinkammoniumionen, $Zn(NH_3)_n^{\cdot\cdot}$ anzunehmen, wo n vermutlich mehrere Werte hat. Das Verhalten des Zinkhydroxyds ist also dem des Nickelhydroxyds vergleichbar, bei welchem die Bildung der neuen Ionen aus der Farbänderung ersichtlich war.

* Diese Annahme wird dadurch gestützt, dass die Zinksalze, insbesondere die Halogenverbindungen, sich auch in trockenem Zustande begierig mit Ammoniak verbinden, ohne davon zersetzt zu werden.

Durch Erhitzen verliert Zinkhydroxyd Wasser und geht in weisses Zinkoxyd, ZnO, über. Man erhält dieselbe Verbindung durch Erhitzen des metallischen Zinks an der Luft und stellt sie auf solche Weise im Grossen dar, um sie unter dem Namen Zinkweiss als Malerfarbe zu verwenden.

Zinkweiss hat vor dem zu ähnlichen Zwecken benutzten Bleiweiss den Vorzug, dass es weniger giftig ist und auch an schwefelwasserstoffhaltiger Luft weiss bleibt, während jenes sich dunkel färbt. Doch deckt

Bleiweiss viel besser, da es einen bedeutend höheren Brechungskoëffizienten hat, als Zinkweiss, und wird darum noch vielfach bevorzugt.

* Die Anwendung farbloser Stoffe als weisser Farben beruht darauf, dass in den kleinen Teilchen, aus denen die Farbe besteht, das Licht mehrfach gebrochen und schliesslich total reflektiert wird. Diese totale Reflexion bewirkt das „Decken", d. h. die Undurchsichtigkeit der Schicht. Von den verschieden gerichteten Strahlen in einem durchsichtigen Körper werden um so mehr durch totale Reflexion zurückgeworfen, je grösser sein Brechungskoëffizient ist, da in gleichem Masse das Winkelgebiet abnimmt, in welchem noch ein Durchtreten der Lichtstrahlen möglich ist. Daher genügen entsprechend dünnere Schichten, um alles auffallende Licht zurückzuwerfen.

Zinkoxyd ist zwar in der Kälte weiss, in der Hitze erscheint es aber gelb, um beim Erkalten wieder die weisse Farbe anzunehmen. Diese Farbänderung darf nicht als ein Zeichen für den Übergang des Zinkoxyds in einen anderen, vielleicht allotropen Zustand angesehen werden, denn sie erfolgt nicht plötzlich, wie es in einem solchen Falle sein sollte, sondern allmählich. Sie rührt nur daher, dass das Gebiet, in welchem Zinkoxyd Strahlen absorbiert, von dem ultravioletten Teil, wo es sich bei gewöhnlicher Temperatur befindet, beim Erhitzen nach dem sichtbaren violetten Teil des Spektrums wandert. Es ist dies eine sehr allgemeine Erscheinung, dass sich das Absorptionsgebiet für Strahlen mit der Temperatur in solchem Sinne verschiebt. Weisse Stoffe werden beim Erhitzen gelb, gelbe rot (S. 614) und rote braun; blaue und grüne Stoffe erleiden dagegen beim Erwärmen meist keine auffällige Änderung ihrer Farbe.

Zinkchlorid, $ZnCl_2$, ist ein weisses, leicht lösliches, schon bei 730° siedendes Salz, das man durch Einwirkung von Salzsäure auf Zink oder Zinkoxyd auf trockenem oder nassem Wege leicht erhält. Die wässerige Lösung verliert Salzsäure beim Eindampfen; durch Destillieren im Chlorwasserstoffstrome kann man das Produkt wieder vom Sauerstoff befreien, ebenso durch Elektrolyse des geschmolzenen Salzes, wobei das ausgeschiedene schwammige Zink als Reinigungsmittel wirkt. Es schmilzt sehr leicht zu einer klaren, stark lichtbrechenden Flüssigkeit.

Chlorzink dient als Mittel gegen die Zerstörung des Holzes durch Mikroorganismen und Pilze, z. B. an Eisenbahnschwellen. Ferner braucht man es als Lötmittel für Weichlot. Es wirkt hier auch durch seine Fähigkeit, Metalloxyde aufzulösen (S. 438).

Eine konzentrierte Lösung von Chlorzink löst grosse Mengen Zinkoxyd auf; aus der Lösung krystallisiert ein Oxychlorid, Zn^{OH}_{Cl}. Ist die Lösung sehr konzentriert, so erstarrt alles zu einer harten Masse von Oxychlorid. Man bedient sich dieser Erscheinung zur Herstellung eines Kittes, indem man kurz vor der Anwendung eine sirupdicke Clorzinklösung mit überschüssigem Zinkoxyd verreibt.

Verdünnt man die das Oxychlorid enthaltende Lösung mit Wasser, so wird dieses (bez. bei sehr verdünnten Lösungen Zinkhydroxyd) gefällt. Da fast alles käufliche Zinkchlorid Oxychlorid enthält, d. h. beim Eindampfen Salzsäure verloren hat, so zeigt sich die gleiche Erscheinung, indem das Salz sich trüb löst, oder die Lösung beim Verdünnen einen weissen Niederschlag fallen lässt.

Diese Bildung eines basischen Niederschlages wird noch durch die hydrolytische Zersetzung des Zinkchlorids in der Lösung befördert, welche bei den schwach basischen Eigenschaften des Hydroxyds ziemlich beträchtlich ist und sich in der sauren Reaktion aller Zinksalzlösungen erkennen lässt.

Zinksulfat oder Zinkvitriol, $ZnSO_4$, krystallisiert gewöhnlich mit $7H_2O$ in den rhombischen Formen des Magnesiumsulfats, doch kann es je nach der Temperatur auch anderen Wassergehalt und andere Krystallform annehmen. Es ist ein farbloses, sehr leicht in Wasser lösliches Salz, das man durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Zinkoxyd oder Zinkmetall erhält; es findet in der Industrie und Medizin Anwendung. Mit den Sulfaten des Kaliums und Ammoniums bildet es Doppelsalze mit $6H_2O$.

Zinkkarbonat, $ZnCO_3$, kommt natürlich als edler Galmei vor und ist ein sehr geschätztes Zinkerz. Es krystallisiert in Rhomboëdern, die denen des Kalkspats isomorph sind. Durch Fällen wässeriger Lösungen von Zinksalzen mit Alkalikarbonaten erhält man meist basische Karbonate, je nach der Temperatur und dem Wassergehalt wie bei Magnesia; sie gehen beim Glühen in Zinkoxyd über. Man benutzt die Fällung als Karbonat und die Wägung als Oxyd zur analytischen Bestimmung des Zinks.

Zinksilikat kommt gleichfalls natürlich vor und heisst gemeiner Galmei oder Kieselzinkerz; es dient gleichfalls zur Zinkgewinnung.

Schwefelzink, ZnS, wird als weisser wasserhaltiger Niederschlag erhalten, wenn man Zinksalze mit Schwefelammonium fällt. Von den bekannteren Schwermetallen ist Zink das einzige, welches ein weisses Sulfid bildet; dies dient als ein bequemes analytisches Kennzeichen. In verdünnten Säuren ist Schwefelzink löslich, indem Schwefelwasserstoff frei gemacht wird. Die Reaktion erfolgt hier ähnlich, wie beim Schwefeleisen (S. 586), nur mit dem Unterschiede, dass Schwefelzink doch erheblich weniger löslich ist. Daher kommt es, dass eine neutrale Lösung von Zinksulfat oder Zinkchlorid durch Schwefelwasserstoff gefällt wird; erst wenn ein ziemlich beträchtlicher Teil des Salzes umgesetzt ist, erreicht die Konzentration des entstehenden Wasserstoffions einen solchen Wert, dass die weitere Fällung verhindert wird. Bringt man von vornherein die Wasserstoffionkonzentration auf diesen Wert, indem man freie Salzsäure oder Schwefelsäure zusetzt, so bewirkt Schwefelwasserstoff gar keine Fällung. Denn das Gleichgewicht hängt nur von den in der Lösung bestehenden Konzentrationsverhältnissen, nicht aber von der Menge der festen Stoffe ab.

Wird andererseits durch ein geeignetes Mittel die Konzentration des Wasserstoffions klein genug gehalten, dass das Gleichgewicht noch nicht erreicht ist, so kann man das Zink annähernd vollständig aus sauren Lösungen fällen. Dies geschieht, wie mehrfach erwähnt, durch Zusatz irgend eines Acetats; das vorhandene Acetion fängt dann das entstehende Wasserstoffion fort, um mit ihm nichtdissociierte Essigsäure zu bilden, und nur ein sehr kleiner Teil des Wasserstoffions entgeht dieser Bindung.

*Wenn man Zink bei Gegenwart von Kobalt und Nickel auf solche Weise aus essigsaurer Lösung fällt, so wird erst weisses Schwefelzink gefällt und erst später schwarzes Schwefelkobalt und Schwefelnickel. Man kann auf solche Weise leicht die Anwesenheit des Zinks neben jenen Metallen bei der Analyse erkennen.

In der Natur kommt Schwefelzink in gelben, braunen bis schwarzen Massen vor und heisst Zinkblende oder kurz Blende. Es dient als ein wichtiges Zinkerz. Man entfernt durch Rösten den Schwefel und reduziert das entstehende Zinkoxyd mit Kohle. Der Vorgang bei der Röstung wird durch die Gleichung $2\,ZnS + 3\,O_2 = ZnO + 2\,SO_2$ dargestellt. Das entstehende Schwefeldioxyd wird auf Schwefelsäure verarbeitet. Dies geschieht nicht nur, um es zu gute zu machen, sondern auch damit es sich nicht in der Luft verbreitet und seine den Pflanzenwuchs zerstörende Wirkung ausübt.

Cadmium. Dies dem Zink sehr ähnliche Element kommt in der Natur in verhältnismässig geringer Menge als Begleiter des Zinks vor und sammelt sich in den ersten Destillationsprodukten bei dessen Gewinnung, da es leichter flüchtig ist. Es ist ein bläulich-weisses Metall, fast so weich wie Blei, bei 320° schmelzbar und bei 770° siedend. Seine Dampfdichte führt zu einem Normalgewicht, welches gleich dem Verbindungsgewicht $Cd = 112$ ist; die Formel des dampfförmigen Elements ist daher Cd, ähnlich wie beim Zink.

Cadmium bildet nur ein elementares Ion, das zweiwertige Cadmiumion $Cd^{\cdot\cdot}$. Das Metall löst sich unter Bildung dieses Ions in wässerigen Säuren auf, doch nur sehr langsam. Das Cadmiumion ist farblos und wirkt gegen niedere und höhere Organismen als ein ziemlich heftiges Gift. Seine Bildungswärme aus dem Metall ist 77 J.

Die Cadmiumsalze sind in wässeriger Lösung dadurch ausgezeichnet, dass viele von ihnen bedeutend weniger in Ionen zerfallen sind, als die entsprechenden Salze der anderen zweiwertigen Kationen. Dies ist besonders auffällig bei den Halogenverbindungen.

Aus den wässerigen Lösungen der Cadmiumsalze wird durch Alkalihydroxyde weisses Cadmiumhydroxyd gefällt, welches in einem Überschusse des Fällungsmittels nicht löslich ist. Dies entspricht der allgemeinen Zunahme der basischen Eigenschaften mit steigendem Verbindungsgewicht bei ähnlichen Elementen. In überschüssigem Ammoniak

ist Cadmiumhydroxyd löslich; in der Lösung sind komplexe Cadmium-Ammoniakionen $Cd(NH_3)_n^{\cdot\cdot}$ enthalten.

Durch Erhitzen des Hydroxyds und durch Verbrennung des Metalls an der Luft erhält man Cadmiumoxyd als ein braunes Pulver, das sich in Säuren leicht zu Cadmiumsalzen löst.

Von den Salzen ist das Sulfat zu erwähnen. Es zeigt noch einige Ähnlichkeit mit den Sulfaten der Magnesiumreihe, aber auch schon bedeutende Abweichungen; so krystallisiert es bei gewöhnlicher Temperatur nach der Formel $3(CdSO_4).8H_2O$, für welche bei den echten „Vitriolen" kein Beispiel bekannt ist. Auch die Bildung des typischen Doppelsalzes mit Kalium- oder Ammoniumsulfat findet nicht ganz leicht statt.

In Wasser ist das Sulfat leichtlöslich; die Temperatur hat bei dem Salze mit 8/3 Wasser nur einen sehr geringen Einfluss auf die Löslichkeit. Es dient in der Medizin und findet auch für die Herstellung von elektrischen „Normalelementen" Anwendung.

Die Halogenverbindungen des Cadmiums zeigen die oben erwähnte Eigentümlichkeit geringer Dissociation in wässeriger Lösung besonders deutlich; von den drei Verbindungen ist Cadmiumchlorid noch am meisten, Cadmiumjodid dagegen am wenigsten dissociiert. Das letztere Salz stellt perlglänzende Krystallblätter dar, die in Weingeist löslich sind und wegen dieser Eigenschaft in der Photographie als Jodsalz Verwendung finden.

* Die geringe Dissociation des Cadmiumjodids lässt sich ausser durch seine geringe Leitfähigkeit anschaulich durch folgenden Versuch nachweisen. Wenn man Cadmiumhydroxyd mit Wasser und Lackmus oder Phenolphtalein zusammenbringt, so ist keine basische Reaktion erkennbar, weil das Hydroxyd zu wenig löslich ist. Dasselbe wird beobachtet, wenn man statt des Wassers Kaliumnitrat oder -sulfat nimmt. Nimmt man aber eine neutrale Lösung von Kaliumjodid, so tritt beim Umschütteln alsbald eine starke basische Reaktion ein. Die Ursache ist, dass das aus dem Hydroxyd in Lösung gehende Cadmiumion durch das vorhandene Jodion in nichtdissociiertes Cadmiumjodid verwandelt wird. Es muss also neues Hydroxyd in Lösung gehen, und so weiter, bis das Gleichgewicht erreicht ist. Hierbei bleibt das Hydroxylion des Hydroxyds (neben dem Kaliumion des Jodkaliums) übrig, und die Lösung muss die Hydroxylionreaktion zeigen, d. h. basisch reagieren. In Formeln ist die Reaktion: $Cd(OH)_2 + 2J' = CdJ_2 + 2OH'$.

Schwefelcadmium, CdS, wird als ein schön gelber Niederschlag erhalten, wenn man Schwefelwasserstoff in eine neutrale Cadmiumsalzlösung leitet. Säuert man die Lösung an, so erfolgt doch der Niederschlag, und es muss eine sehr beträchtliche Menge Säure genommen werden, bis Schwefelwasserstoff keine Fällung mehr verursacht. Es stellen sich hier ähnliche chemische Gleichgewichte heraus, wie sie beim Schwefelzink beschrieben worden waren (S. 632), doch mit dem Unterschiede,

dass die für das Gleichgewicht erforderliche Konzentration des Wasserstoffions sehr viel grösser sein muss, als beim Zink.

* Hat man eine Lösung, in welcher eben ein Niederschlag von Schwefelcadmium entstanden ist, und setzt Jodkalium (oder irgend ein Jodion enthaltendes Salz) dazu, so geht das Schwefelcadmium alsbald wieder in Lösung. Dies hat wieder den Grund, dass durch die Bildung des nichtdissociierten Cadmiumjodids Cadmiumion aus der Lösung verschwindet und durch neue Auflösung des Niederschlages ersetzt werden muss.

Schwefelcadmium dient wegen seiner rein gelben Farbe in der Malerei, wo man es kurz „Cadmium“ nennt, da andere Cadmiumverbindungen nicht benutzt werden.

* Ein Amalgam aus Cadmium und Quecksilber wird von den Zahnärzten als Ausfüllmasse benutzt, weil es die Eigenschaft hat, kurz nach der Herstellung weich und bildsam zu sein, sehr bald aber zu einer zusammenhängenden harten Masse zu erstarren. Es beruht dies darauf, dass die Verbindung beider Metalle einen bei gewöhnlicher Temperatur festen krystallinischen Stoff darstellt, welcher leicht überkaltet werden kann. In der weichen Masse liegt also eine überkaltete Schmelze des Amalgams vor; wenn die Krystallisation begonnen hat, geht sie langsam durch die ganze Masse, die dabei den festen Zustand annimmt.

Zweiunddreissigstes Kapitel.

Kupfer.

Allgemeines. Zwischen den Metallen der neuen Gruppe, die nach dem Kupfer benannt ist, und denen der früheren Gruppen bestehen mannigfaltige Verwandtschaftsbeziehungen. Durch den Umstand, dass die meisten Schwermetalle mehrere Verbindungsreihen, d. h. Ionen verschiedener Wertigkeit bilden können, wird eine Verschränkung und Verflechtung dieser gegenseitigen Beziehungen bewirkt, welche es unmöglich macht, eine einfache Reihe der Elemente derart aufzustellen, dass immer die nächstverwandten nebeneinander zu stehen kommen. Vielmehr muss man, wenn man eine der vorhandenen Reihen verfolgt, andere unterbrechen, denn die Gesamtheit dieser gegenseitigen Beziehungen lässt sich nicht unter dem Bilde einer einheitlichen Linie darstellen, sondern nur unter dem eines vielfach verzweigten Stromsystems oder vielleicht noch besser unter dem eines Adersystems mit vielfachen Anastomosen.

So finden wir in dem Kupfer einerseits ein Metall, welches sich in gewissen Verbindungen den Elementen der Magnesium- und Eisenreihe verwandt erweist, während andere Verbindungen enge Beziehungen zu Silber und Quecksilber ergeben. Solche Mehrdeutigkeiten sind uns schon

vielfach, z B. beim Eisen und namentlich beim Mangan entgegengetreten; sie weisen darauf hin, dass eine Systematik der chemischen Elemente nach einfachem Schema unmöglich ist, denn eine wirklich erschöpfende Systematik muss notwendig alle vorhandenen Beziehungen enthalten, und muss daher eine Form haben, welche diese Mannigfaltigkeiten zu genügendem Ausdruck bringt. Es ist bisher noch nicht gelungen, diese Aufgabe befriedigend zu lösen, und wir müssen uns zur Zeit damit helfen, gegebenenfalls auf die verschiedenen vorhandenen Verwandtschaften einzeln hinzuweisen.

Kupfer. Kupfer ist unter den bisher besprochenen Schwermetallen das erste, welches in metallischem Zustande auf der Erdoberfläche in erheblicheren Mengen gefunden wird, und es gehört deshalb nebst Silber und Gold zu den am längsten bekannten metallischen Elementen. Es ist von allen anderen Metallen durch seine hellrote Farbe unterschieden, die man indessen nur an ganz frisch hergestellten Flächen sieht. Bereits in sehr kurzer Zeit bedecken sich diese an der Luft mit einem dunklen Überzuge von Sauerstoff- oder Schwefelverbindungen, der zwar den Metallglanz nicht aufhebt, aber die rosenrote Farbe des reinen Metalls in das Braunrot, das man gewöhnlich Kupferrot nennt, verwandelt.

Kupfer schmilzt bei 1050°, hat die Dichte 8·9 und ist bei gewöhnlicher Temperatur ein zähes Metall, das sich mechanisch formen lässt und den Einflüssen der Luft und Feuchtigkeit gut widersteht. Zwar bedeckt es sich mit einer Schicht von Sauerstoffverbindungen, wenn es längere Zeit der feuchten Luft ausgesetzt ist; diese bleibt aber sehr dünn und bildet einen wirksamen Schutz für das darunter befindliche Metall. Bei Rotglut verbindet sich das Kupfer ziemlich schnell mit Sauerstoff zu einem schwarzen spröden Oxyd, welches leicht abblättert und das darunter befindliche Metall neuen Angriffen aussetzt.

Kupfer findet wegen seiner chemischen Widerstandsfähigkeit, seiner guten mechanischen Eigenschaften und seines hohen Schmelzpunktes vielfache Anwendung zu Geräten aller Art. Ein weiteres, sehr ausgedehntes Anwendungsgebiet des Kupfers beruht auf seiner grossen Leitfähigkeit für den elektrischen Strom. Es übertrifft in dieser Beziehung alle anderen zugänglichen Metalle (nur Silber ist ihm überlegen) und wird deshalb in grössten Mengen in der Elektrotechnik verwendet. Es muss für diesen Zweck sehr rein sein, da schon ganz geringe Mengen fremder Metalle die Leitfähigkeit stark herabsetzen.

Ausser im reinen Zustande findet das Kupfer noch ausgedehnte Verwendung für Legierungen. Das Messing ist bereits erwähnt worden; andere werden später genannt werden.

Das Verbindungsgewicht des Kupfers ist Cu = 63·6.

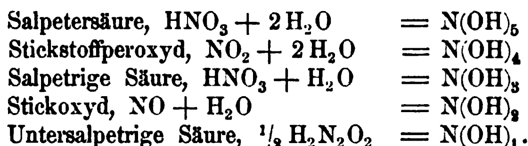
Kupferionen. Kupfer bildet zwei Arten elementarer Ionen, das einwertige Cuproion, $Cu^{\cdot}$, und das zweiwertige Cupriion, $Cu^{\cdot\cdot}$. Das zweite schliesst sich den früher beschriebenen zweiwertigen Ionen an, das erste gehört einem neuen Typus an. Von beiden ist das zweiwertige

bei weitem das häufigere und bekanntere und soll daher zuerst beschrieben werden.

Cupriion entsteht aus dem metallischen Kupfer bei weitem nicht so leicht, wie die Ionen der bisher besprochenen Metalle. Verdünnte Säuren haben ohne die Mitwirkung des Luftsauerstoffs keine messbare Einwirkung auf metallisches Kupfer, und erst Salpetersäure oder konzentrierte heisse Schwefelsäure wirken lösend, wobei nicht Wasserstoff, sondern ein Reduktionsprodukt der betreffenden Säure entweicht. Dagegen wirkt umgekehrt Wasserstoffgas auf Kupfersalzlösungen ein und scheidet aus ihnen Kupfer ab unter gleichzeitiger Bildung freier Säure.

* Diese Reaktion erfolgt unter gewöhnlichen Umständen so langsam, dass man sie nicht nachweisen kann. Beschleunigt man aber die Einwirkung des Wasserstoffs durch die Gegenwart eines Katalysators, z. B. von metallischem Platin, so geht sie nachweisbar vor sich.

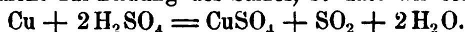
* Die Lösung der Metalle in Salpetersäure erfolgt unter gleichzeitiger Reduktion eines Teiles der Säure. Man kann den Vorgang auf das S. 607 angegebene Schema zurückführen, wenn man die Salpetersäure als eine Hydroxylverbindung des fünfwertigen Stickstoffs schreibt. Die Reihe ist:


Salpetersäure, $HNO_3 + 2H_2O = N(OH)_5$
Stickstoffperoxyd, $NO_2 + 2H_2O = N(OH)_4$
Salpetrige Säure, $HNO_3 + H_2O = N(OH)_3$
Stickoxyd, $NO + H_2O = N(OH)_2$
Untersalpetrige Säure, $^1/_2 H_2N_2O_2 = N(OH)_1$.

Je nachdem die Salpetersäure bei ihrer Oxydationswirkung in eines der niedrigeren Glieder übergeht, kann sie eine bis vier Oxydationseinheiten bethätigen, und demgemäss ist die Gleichung zu schreiben. Soll z. B. die Oxydation des Kupfers zu Cupriion unter Bildung von Stickoxyd (welches die vorwiegende Reaktion bei der Behandlung des Kupfers mit Salpetersäure ist) zum Ausdruck gebracht werden, so ergiebt sich folgendes. Jedes Mol Kupfer braucht zwei Einheiten, um in Cupriion überzugehen; ein Mol Salpetersäure giebt aber drei Einheiten ab. Folglich muss man zwei Salpetersäure auf drei Kupfer reagieren lassen. Die drei Kupfer brauchen aber weiter sechs Mole Salpetersäure, um in neutrales Nitrat überzugehen; es wirken also insgesamt acht Mole Salpetersäure auf drei Mole Kupfer:


$$3Cu + 8HNO_3 = 3Cu(NO_3)_2 + 2NO + 4H_2O.$$

* Ähnlich ergiebt sich, dass Schwefelsäure bei ihrem Übergange in schweflige Säure zwei Oxydationseinheiten abgiebt, mit denen man gerade ein Kupfer in Cupriion verwandeln kann. Ein weiteres Mol Schwefelsäure dient zur Bildung des Salzes, so dass wir schliesslich haben:


$$Cu + 2H_2SO_4 = CuSO_4 + SO_2 + 2H_2O.$$

Cupriion ist in seinen Lösungen grünlichblau gefärbt. Zeigt ein Cuprisalz irgend eine andere Farbe, so muss man schliessen, dass der

nicht dissociierte Teil des Salzes seinerseits gefärbt ist. Dies ist in der That oft der Fall.

Den höheren Organismen gegenüber ist Cupriion ein ziemlich heftiges Gift, während z. B. Schimmelpilze bei Gegenwart von Kupfersalzen gedeihen können.

Die Bildungswärme des Cupriions aus dem Metall beträgt — 66 J; sie ist also negativ, während die der bisher betrachteten metallischen Kationen positiv war. Hiermit hängt die Schwierigkeit der Entstehung des Ions aus dem Metall und die Leichtigkeit des umgekehrten Überganges zusammen, die uns beim Kupfer entgegentritt.

Kupferhydroxyd. Aus den Lösungen der Cuprisalze fällt durch starke Basen Cuprihydroxyd, $Cu(OH)_2$, als ein hellblauer Niederschlag, der bei längerem Aufbewahren unter der Lösung, schneller bei Erhitzen, dunkelbraun wird, indem er Wasser verliert und in Cuprioxyd, CuO, übergeht. Man kann fragen, wie es möglich ist, dass ein Stoff Wasser verliert, während er unter Wasser liegt, also davon soviel er will zur Verfügung hat. Die Antwort ist, dass Cuprihydroxyd überhaupt keine bei gewöhnlicher und höherer Temperatur beständige Verbindung ist, sondern nur zufolge des Gesetzes vom Erstentstehen der unbeständigen Formen früher entsteht, als die unter diesen Umständen beständige Form Kupferoxyd und Wasser.

In Alkalien ist Kupferhydroxyd nicht löslich, ausser bei sehr hohen Konzentrationen des Lösungsmittels in sehr geringer Menge. Ammoniak fällt gleichfalls Cuprisalze unter Bildung von Hydroxyd; ein Überschuss davon bewirkt aber wieder eine Auflösung. Dabei färbt sich die Flüssigkeit dunkel kornblumenblau. Dies ist ein Zeichen dafür, dass ein neues Ion entstanden ist; thatsächlich lassen sich aus den dunkelblauen Lösungen Salze im festen Zustande gewinnen, in denen das Kation $Cu(NH_3)_4^{\cdot\cdot}$ enthalten ist.

Kupferhydroxyd ist keine starke Base; unter den Hydroxyden der zweiwertigen Ionen ist es eine der schwächsten. Dies zeigt sich in der deutlichen Hydrolyse seiner Salze, derzufolge die Lösungen der Salze starker Säuren alle sauer reagieren. Cuprisalze schwacher Säuren zeigen Zersetzungserscheinungen; einige, wie z. B. das Karbonat, lassen sich im normalen Zustande überhaupt nicht erhalten, sondern es sind nur hydroxylhaltige oder basische Salze bekannt.

Kupferoxyd wird ausser durch Zersetzung der Cuprisalze auch durch unmittelbare Oxydation des Kupfers bei beginnender Glühhitze an der Luft erhalten. Dabei entsteht zuerst Kupferoxydul, das Anhydrid des Cuprohydroxyds (s. w. u.), doch geht auch dieses unter den genannten Umständen in Kupferoxyd über.

Durch Wasserstoff wird Kupferoxyd sehr leicht zu Metall reduziert, während Wasser entsteht. Es ist schon erwähnt worden, dass man diese Reaktion benutzt hat, um das Verbindungsverhältnis zwischen Wasserstoff und Sauerstoff zu ermitteln. Die gleiche leichte Reduzier-

barkeit bedingt die Anwendung des Kupferoxyds in der organischen Elementaranalyse. Man mischt den zu untersuchenden Stoff mit überschüssigem Kupferoxyd, füllt das Gemenge in eine Röhre und erhitzt diese, nachdem man Absorptionsapparate für Wasser (Chlorcalcium) und für Kohlendioxyd (Kalilauge oder Natronkalk) vorgelegt hat. Durch den Sauerstoff des Kupferoxyds wird der Kohlenstoff der organischen Verbindung zu Kohlendioxyd, der Wasserstoff zu Wasser verbrannt. Diese Produkte werden aufgefangen und gewogen und ergeben den Gehalt der (gleichfalls gewogenen) organischen Verbindung an diesen Elementen.

Vorhandener Stickstoff wird in freiem Zustande entwickelt und kann durch Auffangen und Messen des Gases gleichfalls bestimmt werden.

Cuprichlorid. Wasserfreies Kupferchlorid, $CuCl_2$, entsteht beim Verbrennen von Kupfer im Chlorstrome als ein gelbbraunes Pulver, das sich in wasserfreien Lösungsmitteln mit dunkelgelber Farbe auflöst, während seine wässerige Lösung je nach der Konzentration blau bis grün ist. Aus der Lösung krystallisiert das Salz mit $2 H_2O$ in Krystallen, die gewöhnlich wegen anhaftender Mutterlauge grün aussehen, im reinen Zustande aber hellblau sind. Das wasserhaltige Salz verliert beim Erhitzen mit dem Wasser Salzsäure, wie viele andere Chloride dieser Gruppe, indem es in ein Oxychlorid übergeht. Dieselbe Umwandlung erfährt auch das wasserfreie Salz beim Erhitzen im Sauerstoff; gleichzeitig wird Chlor entwickelt: $4 CuCl_2 + O_2 = 2 Cu_2OCl_2 + 2 Cl_2$. Durch Chlorwasserstoff geht das Oxychlorid wieder in Chlorid über: $Cu_2OCl_2 + 2 HCl = 2 CuCl_2 + H_2O$. Man benutzt diese Reaktion zur Chlorgewinnung; auch die katalytische Beschleunigung der Oxydation des Chlorwasserstoffs mit freiem Sauerstoff (S. 172) durch Kupfersalze wird auf abwechselndes Eintreten dieser beiden Vorgänge in dem Gemenge von Sauerstoff und Chlorwasserstoff zurückgeführt, doch fehlt dieser Ansicht zur Zeit noch die experimentelle Begründung.

Konzentrierte wässerige Lösungen von Kupferchlorid sehen grün aus. Setzt man rauchende Salzsäure dazu, so erhält man eine gelbbraune Flüssigkeit. Die letztere Farbe ist die Eigenfarbe des nichtdissociierten Kupferchlorids, dessen Dissociation durch den grossen Überschuss an Chlorion fast auf Null herabgedrückt wird. Solange in den konzentrierteren Lösungen noch erheblichere Anteile an nichtdissociiertem Salz zugegen sind, entsteht die Mischfarbe aus dem Gelb des Chlorids und dem Blau des Cupriions. Sehr verdünnte Lösungen, in denen das letztere überwiegt, zeigen dessen blaue Farbe. Beim Erhitzen geht die Dissociation zurück; dazu scheint auch die gelbe Farbe des nichtdissociierten Salzes intensiver zu werden (S. 631), so dass dadurch auch die Lösungen nach der Seite des Grün verfärbt werden. Schreibt man mit einer Lösung von Kupferchlorid auf Papier, so werden die Schriftzüge beim Erhitzen, wo sich das stark gefärbte wasserfreie Salz bildet, gelb, und beim Erkalten, wo sich unter Wasseranziehung aus der Luft das

blassblau gefärbte wasserhaltige Salz bildet, verschwinden sie wieder. Man kann also auch diese Lösung als „sympathetische Tinte“ (S. 620) benutzen, darf sie aber nicht mit einer Stahlfeder auftragen, da Eisen auf Kupferlösungen unter Fällung des Kupfers einwirkt.

Kupferchlorid bildet leicht unter Chlorverlust Oxychloride, wie eben erwähnt worden ist. Diese haben je nach den Bildungsbedingungen verschiedene Zusammensetzung. Am besten ist die Verbindung $Cu_2Cl(OH)_3$ charakterisiert, die als Atakamit in der Natur vorkommt und auch leicht entsteht, wo chlorhaltige Verbindungen, Wasser und Sauerstoff auf Kupfer einwirken. Es ist ein hellgrüner, rhombisch krystallisierender, in Wasser kaum löslicher Stoff. In Säuren und in Ammoniak löst er sich leicht, wie aus seiner Zusammensetzung ohnedies vermutet werden kann.

Kupfersulfat. Durch Oxydation natürlich vorkommender Schwefelverbindungen des Kupfers gewinnt man Cuprisulfat oder Kupfervitriol, $CuSO_4$, im Grossen. Es ist ein in blauen, triklinen Krystallen anschiessendes Salz mit $5H_2O$, das sich den anderen „Vitriolen“ in seinen Eigenschaften anschliesst. Je nach der Temperatur nimmt es andere Mengen Krystallwasser auf und zeigt Formen, die bei den anderen Sulfaten zweiwertiger Metalle vorkommen (vgl. S. 578). Auch krystallisiert es mit Kalium- und Ammoniumsulfat zu Doppelsulfaten mit $6H_2O$ zusammen. Das Krystallwasser geht ziemlich leicht fort, wobei zunächst ein Salz mit $1H_2O$ zurückbleibt, welches sich schwerer entwässern lässt. Das wasserfreie Sulfat ist schmutzig weiss; an der Luft wird es unter Wasseraufnahme wieder blau. Man benutzt das entwässerte Kupfersulfat gelegentlich als Trockenmittel, insbesondere für Flüssigkeiten, da man die Bequemlichkeit hat, durch das Ausbleiben der Blaufärbung frisch zugesetzten Sulfats den Erfolg der Trocknung festzustellen.

Leitet man den elektrischen Strom durch eine Lösung von Kupfersulfat, so wird metallisches Kupfer in Gestalt eines die Kathode überziehenden zusammenhängenden Niederschlages ausgeschieden. Da es beim Kupfer besonders leicht ist, einen guten Niederschlag zu erhalten (S. 625), so bedient man sich des Vorganges nicht nur, um andere Gegenstände mit Kupfer zu überziehen, sondern auch, um Gegenstände in Kupfer abzuformen und so eine Art von kaltem Metallguss herzustellen. Der Niederschlag dringt äusserst genau in alle Formen der Kathode ein und lässt sich, wenn er eine gewisse Dicke erreicht hat, als zusammenhängendes Stück entfernen. Deshalb wird er insbesondere zur Abformung von Druckplatten benutzt. Solche werden erst in Holz geschnitten und dann in erwärmter Guttapercha oder in sehr leicht schmelzbarem Metall (vgl. Wismut) abgeformt, worauf die Form zur Kathode eines durch eine Lösung von Kupfervitriol geleiteten Stromes gemacht wird. Die Anode ist aus Kupfer, damit die Lösung ihren Kupfergehalt unverändert beibehält (S. 625). Nichtleitende Formen, z. B. solche aus Guttapercha oder Gips, überzieht man mit einer die Elektrizität leitenden Schicht, z. B. durch Einreiben mit Graphit.

Man bedient sich des gleichen Vorganges auch in solchen Fällen, wo es sich darum handelt, unreines Kupfer zu reinigen. Dann dient das unreine Kupfer als Anode und ein dünnes Blech von reinem Kupfer als Kathode. Auf diesem scheidet sich sehr reines Kupfer aus, wenn man mit einem Strome geringer Spannung arbeitet, denn die Verunreinigungen werden entweder nicht gelöst und fallen als „Anodenschlamm" zu Boden, oder sie werden nicht an der Kathode ausgeschieden (z. B. Eisen) und müssen aus der Lösung beseitigt werden, wenn sie sich zu sehr angehäuft haben. Auf solche Weise wird namentlich das für elektrische Zwecke dienende Kupfer, das sehr rein sein muss, behandelt.

Man kann sich die besondere Erzeugung eines elektrischen Stromes ersparen, wenn man die Kupferausscheidung als einen Teil der Reaktionen in einer galvanischen Kette einrichtet. In der That ist die elektrische Kupferformung, die Galvanoplastik, dadurch erfunden worden, dass Kupfervitriol als Oxydationsmittel in einer galvanischen Kette benutzt und dabei die scharfe Abformung der Kathode in dem niedergeschlagenen Metall beobachtet hat.

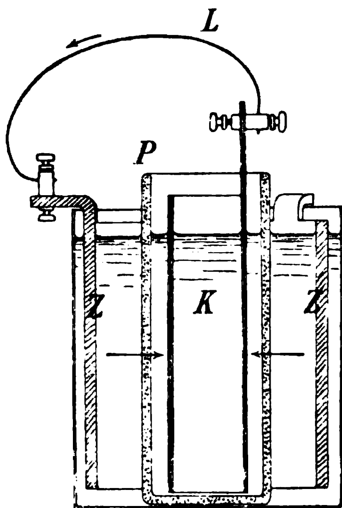


Fig. 114.

Eine solche Kette ist in Fig. 114 dargestellt. K ist die Kathode von Kupfer, P eine poröse Zelle aus gebranntem Thon, welcher zwar dem Strome den Durchgang gestattet, die Vermischung der Flüssigkeiten aber hintanhält, Z ist eine Anode aus metallischem Zink. K ist von einer Lösung von Kupfersulfat umgeben, Z von einer Lösung von Zinksulfat. Wenn man dann K und Z durch einen metallischen Leiter L verbindet, so findet die Ausscheidung des Kupfers auf K statt, während sich gleichzeitig eine äquivalente Menge Zink von Z löst. Durch den Leiter L geht während dieses Vorganges ein elektrischer Strom in dem durch den Pfeil angegebenen Sinne, den man durch die Einschaltung eines Stromzeigers leicht nachweisen und messen kann.

Der chemische Vorgang besteht also darin, dass sich aus dem Kupfersulfat Kupfermetall abscheidet, während sich das Zink zu Zinksulfat löst. Schreibt man die Ionengleichung, so lautet diese zunächst $Cu^{\cdot\cdot} + SO_4'' + Zn = Cu + Zn^{\cdot\cdot} + SO_4''$; lässt man das unverändert bleibende Ion SO_4'' beiderseits fort, so kommt $Cu^{\cdot\cdot} + Zn = Cu + Zn^{\cdot\cdot}$. Der Vorgang besteht also einfach darin, dass Kupfer und Zink ihre Ionenrolle tauschen, oder, da der Ionenzustand durch die positive elektrische Ladung bestimmt wird, dass das Kupferion seine Ladung an das

Zink abgiebt, welches dadurch in Zinkion übergeht, während das Kupfer sich metallisch ausscheidet.

Wenn man metallisches Zink in eine Lösung von Kupfersulfat bringt, so tritt dieser Vorgang alsbald ein; Kupfer scheidet sich aus und Zink wird gelöst. Ein elektrischer Strom lässt sich hierdurch aber nicht gewinnen. Dies liegt daran, dass hier die Umladungen überall innerhalb der Flüssigkeiten stattfinden, so dass es nicht möglich ist, die elektrische Bewegung zu fassen und zu leiten. In der Anordnung Fig. 114, die nach ihrem Erfinder die Daniellsche Kette heisst, findet dagegen die Lösung des Zinks und die Fällung des Kupfers an getrennten Stellen statt, und wird erst möglich, wenn einerseits durch die Flüssigkeit, andererseits durch den Leiter L die hierfür erforderliche Ausgleichung der Elektrizität stattfindet.

Voltasche Ketten. Damit der geschilderte Vorgang eintritt, durch welchen in der Daniellschen Kette ein elektrischer Strom erzeugt wird, muss offenbar die der Kette zu Grunde liegende Reaktion auch ohne diese besondere Anordnung stattfinden können, da sonst kein Grund vorhanden wäre, welcher den ganzen Vorgang in Gang setzen würde. Nun finden aber von selbst nur solche Vorgänge statt, bei denen freie Energie verfügbar wird; eine Voltasche Kette ist daher ein Apparat, durch welchen freie chemische Energie in freie elektrische Energie verwandelt wird.

Man wird also verschiedene andere Ketten nach dem Muster der Daniellschen bauen können, indem man das Zink und Kupfer durch andere Metalle ersetzt, die man in den Lösungen ihrer Salze miteinander verbindet. Dies ist in der That der Fall; man erhält aus jeder derartigen Zusammenstellung eine Kette, in welcher eines von den Metallen aus dem Salze reduziert und metallisch ausgeschieden, das andere oxydiert, d. h. als Ion gelöst wird. Welches von den zwei verbundenen Metallen die eine oder die andere Rolle übernehmen wird, ergiebt sich durch einen einfachen Versuch, wenn man das eine Metall in eine Lösung des anderen bringt, und umgekehrt: dann wird eines der Metalle das andere aus seiner Lösung fällen, während das andere Metall die Lösung des ersten unverändert lässt. Das fällende Metall ist dann immer die Anode, die sich auch in der Kette auflöst, ebenso wie es dies beim unmittelbaren Versuche thut, und das gefällte Metall ist die Kathode, denn es wird in der Kette ebenso gefällt, wie bei unmittelbarer Einwirkung. Dabei zeigt es sich, dass ein gegebenes Metall ebensowohl als fällendes wie als gefälltes wirken kann; Cadmium scheidet aus Kupfersalzlösungen Kupfer ab, wird aber aus seinen Lösungen durch Zink metallisch ausgeschieden.

Das hier obwaltende Gesetz lässt sich nun folgendermassen aussprechen: Es ist möglich, alle Metalle so in eine einzige Reihe zu ordnen, dass jedes von ihnen auf die wässerigen Lösungen aller folgenden Metalle fällend wirkt, von jedem vorhergehen-

den aber gefällt wird. Wegen der gleich zu erwähnenden elektrischen Beziehung dieser Reihe nennt man sie die Spannungsreihe der Metalle.

Die elektrische Spannung. Die Arbeit, welche ein elektrischer Strom leisten kann, hängt nicht nur von der Stromstärke oder der Elektrizitätsmenge ab, welche in der Zeiteinheit durch einen Querschnitt des Leiters fliesst, sondern noch von einer anderen Grösse, welche man die Spannung nennt und deren ein für allemal festgestellte Einheit das Volt heisst. So giebt eine elektrische Glühlampe, die man mit einem Strome von einem Ampere (S. 201) bei einer Spannung von 50 Volt speist, ebensoviel Licht, wie eine Lampe, die bei 10 Volt eine Stromstärke von 5 Ampere braucht, während bei einer Spannung von 200 Volt bereits eine Stromstärke von 0·25 Ampere die gleiche Wirkung ergiebt.

Aus diesem Beispiel ersieht man alsbald, dass die elektrische Arbeit eines Stromes durch das Produkt von Stromstärke und Spannung gemessen wird. Dies Verhältnis hat eine grosse Ähnlichkeit mit der Arbeitsleistung einer fallenden Wassermasse; auch diese hängt von der Menge und der Fallhöhe ab, und man kann mit derselben Wassermenge eine um so grössere Arbeit erzielen, je grösser der Unterschied der Höhe ist, durch welche das Wasser abfällt. Der Wassermenge entspricht die Grösse, welche Elektrizitätsmenge genannt worden ist, und welche man dem Faradayschen Gesetz zufolge (S. 201) durch die Menge elektrolytisch abgeschiedener Stoffe messen kann, wenn man eine Zersetzungszelle in den Stromkreis einschaltet. Der Fallhöhe entspricht die eben Spannung genannte Eigenschaft der elektrischen Energie. Das Produkt von Volt und Ampere, welche eine in einer Sekunde geleistete Arbeit (weil ein Ampere eine Elektrizitätseinheit pro Sekunde ist) darstellt, heisst Watt. Ein Watt ist gleich der Arbeit von 10^7 Erg (S. 24) in der Sekunde, also annähernd gleich der Arbeit, welche von einem Wasserfall geleistet wird, der in der Sekunde 100 g Wasser über eine Höhe von 1 m fallen lässt, ist also eine ziemlich kleine Grösse. In der Technik wird daher gewöhnlich nach einer tausendmal so grossen Einheit, dem Kilowatt (gleich 10^{10} Erg in der Sekunde) gerechnet.

Die Spannung der Ketten. Denkt man sich verschiedene Voltasche Ketten nach Art der Daniellschen gebaut, in denen einerseits immer Zink, andererseits aber verschiedene Metalle, z. B. Cadmium, Kupfer und Silber, in den Lösungen ihrer Salze benutzt sind, so wird eine jede dieser Ketten einen Strom geben und Arbeit leisten können. Dabei wird sich Zink lösen, und das andere Metall wird ausgefällt werden. Wenn wir jede der Ketten so lange arbeiten lassen, bis in ihr eine bestimmte Menge Zink, z. B. ein Mol, gelöst ist, so werden die Arbeiten der verschiedenen Ketten verschieden sein müssen, denn die in den Ketten verfügbar werdende chemische Energie ist verschieden. Sie wird am grössten in der Silber-Zink-Kette und am kleinsten in der Cadmium-Zink-Kette sein, denn Silber ist von den drei Metallen am leichtesten,

Cadmium am schwersten zu reduzieren, und es wird deshalb von der Arbeit, die das Zink bei seinem Übergang in Ionen leisten kann, in der Silberkette am meisten für den Strom übrig bleiben, in der Cadmiumkette am wenigsten.

Nun ist aber die Elektrizitätsmenge, welche bei der Auflösung gleicher Mengen Zink in diesen verschiedenen Ketten für den Strom in Bewegung gesetzt wird, überall die gleiche, da nach dem Faradayschen Gesetz mit gleichen Zinkmengen sich gleiche Elektrizitätsmengen bewegen müssen, unabhängig davon, was der Strom im übrigen leistet. Da die Arbeiten in den Ketten notwendig verschieden sind, so müssen diese Unterschiede in dem anderen Faktor der elektrischen Arbeit zum Ausdruck kommen, d. h. es müssen die Spannungen dieser Ketten verschieden sein. Dies ergiebt auch die Messung; stellt man solche Ketten zusammen und misst ihre Spannung an einem Voltmeter (Instrumente, welche die unmittelbare Ablesung der Spannung an einem Zeiger gestatten), so findet man folgende Werte:

Silber-Zink	1·57 Volt
Kupfer-Zink	1·10
Cadmium-Zink	0·35

Die eben angestellten Überlegungen lassen sich erweitern. Nach dem Faradayschen Gesetze sind die bewegten Elektrizitätsmengen nicht nur für gleiche Mengen Zink gleich, sondern für äquivalente Mengen beliebiger Ionen (S. 202). Die Spannung der Ketten ist daher überall das Mass ihrer chemischen und elektrischen Arbeitsfähigkeit oder das Mass der freien Energie der chemischen Reaktion, welche in den Ketten stattfindet. Die Messung der elektrischen Spannung ist in der That zur Zeit das ausgiebigste Mittel, diese wichtige und nicht leicht zugängliche Grösse zu bestimmen.

Stellt man eine Kette zwischen den genannten drei Metallen und noch die anderen möglichen Ketten zusammen, so ergeben sich folgende Werte ihrer Spannungen:

Silber-Kupfer	0·47 Volt
Silber-Cadmium	1·22
Kupfer-Cadmium	0·75

Vergleicht man diese Werte mit den früheren, so ergiebt sich, dass die Spannung der Kette Silber-Zink gleich der Summe der Spannungen Silber-Kupfer plus Kupfer-Zink oder Silber-Cadmium plus Cadmium-Zink u. s. w. Setzt man die Werte an:

Silber	= 1·57 Volt
Kupfer	= 1·10
Cadmium	= 0·35
Zink	= 0·00,

so findet man die Spannung einer beliebigen aus diesen Metallen zusammengestellten Kette gleich dem Unterschiede der entsprechenden Zahlen. Diese Zahlen können daher als die Spannungen der einzelnen Metalle bezeichnet werden, wobei allerdings der Ausgangspunkt der Zählung, Zink = 0, willkürlich angenommen ist. Dies hat aber keinen Einfluss auf das Ergebnis, denn setzt man irgend ein anderes Metall gleich Null und berechnet die entsprechenden Spannungswerte unter Berücksichtigung des Vorzeichens, so erhält man wieder eine Reihe, welche die gleichen Differenzen zwischen den einzelnen Gliedern aufweist, also dasselbe sagt, wie die erste Reihe.

Diese Reihe ist der zahlenmässige Ausdruck der Spannungsreihe (S. 643) und ist der Ausdruck einer fundamentalen Eigenschaft der Metalle.

Die Zahlen sind von der Temperatur abhängig, doch verschieben sie sich gegenseitig nicht sehr innerhalb der untersuchten Temperaturgebiete; über diesen Punkt sind indessen unsere Kenntnisse noch ziemlich dürftig.

Eine vollständigere Spannungsreihe ist in der nachstehenden Tabelle niedergelegt. Hier ist nicht der Nullpunkt vom Zink gerechnet worden, sondern es ist ein anderer Nullpunkt gewählt worden, welcher die thatsächliche Änderung der freien Energie beim Übergange aus dem metallischen Zustande in den Ionenzustand zum Ausdruck bringt. Wie dieser Nullpunkt abgeleitet worden ist, kann hier nicht dargelegt werden, hat auch zunächst keine Bedeutung, da es uns nur auf die Differenzen ankommt, die vom Nullpunkte unabhängig sind.

Cäsium	—	Zinn	—
Rubidium	—	Blei	— 0·10 V
Kalium	—	Wasserstoff	— 0·25
Natrium	—	Antimon	—
Magnesium	+ 1·24 V	Wismut	—
Aluminium	1·03	Arsen	—
Mangan	0·82	Kupfer	— 0·59
Zink	0·51	Quecksilber	— 1·03
Cadmium	0·16	Silber	— 1·06
Thallium	0·11	Palladium	— 1·07
Eisen	0·09	Platin	—
Kobalt	— 0·02	Gold	—
Nickel	— 0·02		

Wo keine Zahlen angegeben sind, ist nur die Stellung in der Reihe, nicht aber der Zahlenwert der Spannung bekannt.

Kupfernitrat ist ein in blauen Krystallen mit $3\,H_2O$ krystallisierendes Salz, das sich nicht durch Erhitzen von seinem Krystallwasser befreien lässt, ohne gleichzeitig Säure zu verlieren. Das basische Kupfernitrat $Cu_2(NO_3)(OH)_3$ wird durch die Einwirkung von Kupferkarbonat auf das neutrale Nitrat oder durch teilweise Fällung desselben mit einem

Karbonat (dessen Kohlensäure entweicht) erhalten; es ist ein in Wasser sehr schwer lösliches blaugrünes Pulver, dessen Zusammensetzung der des Atakamits entspricht und bemerkenswert als eines der wenigen in Wasser schwerlöslichen Nitrate.

* Wickelt man einige Krystalle von wasserhaltigem neutralem Kupfernitrat in Blattzinn (Stanniol), so wird dieses oxydiert und es erfolgt eine starke Reaktion unter Funkensprühen. Die gleiche Reaktion hat gelegentlich in Pulverfabriken, wo sich Kupfernitrat durch Einwirkung des Salpeters auf das Metall des Gerätes bilden kann, zu gefährlichen Entzündungen Anlass gegeben.

Kupferkarbonat. Durch Fällen von Kupfersalzlösungen mit Karbonaten erhält man blaue bis grüne Niederschläge von basischem Kupferkarbonat; die entsprechenden Vorgänge sind beim Magnesium (S. 545) erklärt. Auch in der Natur kommt kein neutrales Kupferkarbonat vor,

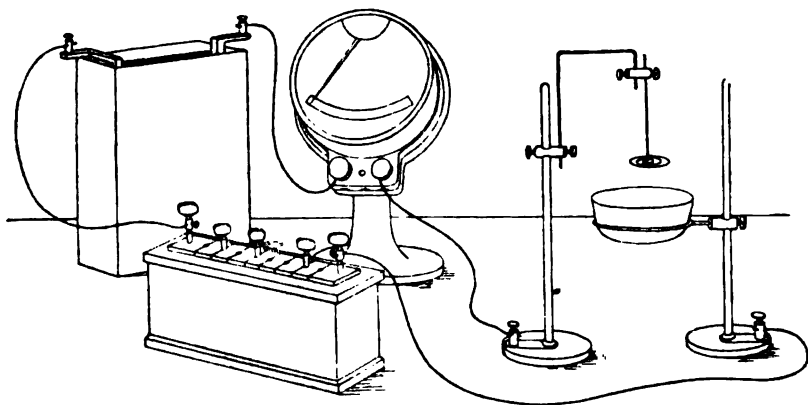


Fig. 115.

sondern nur basisches. Malachit, ein grünes Mineral, das für Kunstgegenstände verarbeitet wird, hat die Zusammensetzung $Cu_2(CO_3)(OH)_2$; Kupferlasur, ein dunkelblaues basisches Karbonat, das ähnliche Verwendung findet, ist $Cu_3(CO_3)_2(OH)_2$. Beide Salze sind wertvolle Kupfererze.

Kupferacetat, $Cu(C_2H_3O_2)_2 + H_2O$. Dies Salz ist unter dem Namen Grünspan[1]) lange bekannt. Es wird gewonnen, indem man Kupferplatten abwechselnd mit Rückständen von der Weinbereitung schichtet und der Oxydation durch den Luftsauerstoff überlässt. Durch diesen wird aus dem Weingeist der Rückstände Essigsäure gebildet und das Kupfer in das Acetat übergeführt. Dieses scheidet sich als basisches Salz in Gestalt blaugrüner Massen auf den Kupferplatten aus und wird

---

[1]) Grünspan nennt man gelegentlich auch die Überzüge von basischem Karbonat, die sich an der Luft auf Kupfer bilden.

so in den Handel gebracht, um als grüne Malerfarbe zu dienen. Durch Krystallisieren aus verdünnter Essigsäure erhält man das neutrale Salz, das in dunkelgrünen Krystallen anschiesst und gleichfalls in der Malerei und Färberei Verwendung findet.

Kupfersulfid, CuS, kommt in der Natur als Kupferindig oder Covellin vor und wird durch Fällen von Cupriverbindungen mit Schwefelwasserstoff erhalten. Es erscheint so als ein braunschwarzes Pulver von nicht sehr konstanter Zusammensetzung, da es eine grosse Neigung hat, in Kupfersulfür, Cu_2S, und freien Schwefel überzugehen. In verdünnten Säuren ist es praktisch unlöslich; man kann daher Kupfer aus sauren Lösungen mit Schwefelwasserstoff fällen, was als ein analytisches Trennungsmittel des Kupfers (und der anderen Metalle dieser Gruppe) von denen der Eisengruppe benutzt wird.

* Wegen der erwähnten Unsicherheit in der Zusammensetzung kann man das gefällte Schwefelkupfer nicht unmittelbar wägen. Man löst es in Salpetersäure auf und fällt das entstandene Nitrat entweder mit Kalilösung, wodurch man braunes Kupferoxyd erhält (S. 638), oder man zerlegt es durch den elektrischen Strom, wobei sich metallisches Kupfer ausscheidet. Auch kann man das Schwefelkupfer im Wasserstoffstrome glühen, wodurch Kupfersulfür, Cu_2S, entsteht, das eine konstante Zusammensetzung hat.

* Zur elektrolytischen Fällung kann der Apparat Fig. 115 dienen. Die Lösung wird in eine Schale von Platin gebracht, die zur Kathode eines Stromkreises (Accumulator und Widerstand) gemacht wird; als Anode dient ein mehrfach aufgewundener dicker Platindraht. Man regelt den Widerstand so, dass man einen Strom von etwa 1 Amp. erhält; in einigen Stunden scheidet sich dann das Kupfer als rosenroter Niederschlag auf dem Platin aus.

* **Kupferferrocyanid. Osmotischer Druck.** Beim Zusammentreffen von Cupriion mit dem Ferrocyanion in wässeriger Lösung entsteht ein rotbrauner, amorpher Niederschlag von Cupriferrocyanid, $CuFe(CN)_6$, der schon bei sehr geringer Menge durch seine starke Farbe erkennbar ist und daher zum Nachweis des Kupfers benutzt wird.

Während die analytische Bedeutung dieses Stoffes ziemlich gering ist, hat er nach anderer Richtung eine sehr grosse Wichtigkeit für die Entwickelung der Chemie gewonnen. Dies beruht auf folgender Eigenschaft.

Tränkt man eine poröse Thonzelle zuerst mit einer Lösung von Kupfersulfat, entfernt diese dann und füllt in die Zelle Ferrocyankaliumlösung, so bildet sich der Niederschlag des Kupfers in den Poren der Zelle aus und verschliesst diese in gewisser Weise. Füllt man eine solche Zelle, wie sie zuerst von W. Pfeffer (1877) hergestellt worden ist, mit reinem Wasser, so verhält sie sich wesentlich wie eine gewöhnliche Thonzelle, denn bei schwachem Drucke fliesst Wasser hindurch, nur langsamer, als ohne den Niederschlag. Füllt man aber statt des reinen Wassers eine wässerige Lösung, z. B. von gewöhnlichem Zucker, hinein,

so filtriert diese zunächst nicht durch. Verstärkt man den Druck, so beginnt bei einem bestimmten Werte des Druckes der Durchfluss, aber was durchfliesst, ist nicht Zuckerlösung, sondern reines Wasser.

Macht man den Versuch mit verschiedenen Lösungen von Zucker, so ergiebt sich, dass für jede ein bestimmter Druck nötig ist, damit das Wasser austritt, und zwar ist dieser Druck der Konzentration der Lösung proportional.

Verschliesst man die Zelle unter Anbringung eines Druckmessers, und setzt sie in reines Wasser, so dringt dieses durch die Zellwand ein, und zwar so lange, bis der gleiche Druck entstanden ist, wie der, bei welchem sich Wasser durch die Wand pressen lässt.

Ähnlich wie der Zucker verhalten sich verschiedene andere Stoffe; sie werden durch die Zellwand zurückgehalten und erzeugen einen Druck. Doch giebt es auch Stoffe, welche von der Zellwand nicht zurückgehalten werden; diese erzeugen auch keinen Druck (bez. einen kleineren, wenn sie teilweise zurückgehalten werden).

Wir müssen also schliessen, dass der Druck von dem aufgelösten Stoffe herrührt; das Wasser kann ihn nicht hervorrufen, da es durch die Wand gehen kann.

Vergleicht man Lösungen verschiedener Stoffe, die nicht durch die Zellwand gehen, in Bezug auf den Druck, den sie erzeugen, so ergiebt sich, dass solche Lösungen gleichen Druck ergeben, deren Konzentrationen im Verhältnis der Normalgewichte stehen. Man könnte also diese Drucke, welche man die osmotischen Drucke nennt, ebenso zur Bestimmung des Normalgewichtes gelöster Stoffe benutzen, wie die Erniedrigungen des Gefrierpunktes und die Verminderungen des Dampfdruckes (S. 162). Nur sind derartige Messungen experimentell sehr schwierig auszuführen.

Die Temperatur hat einen Einfluss auf den osmotischen Druck; unter gewöhnlichen Verhältnissen nimmt er für jeden Grad um etwa $^1/_3$ % zu.

Der osmotische Druck folgt also insgesamt ähnlichen Gesetzen, wie der Gasdruck; auch dieser ist der Konzentration oder Dichte des Gases proportional (Boyles Gesetz, S. 70) und nimmt für jeden Grad um $^1/_{273}$, d. h. rund $^1/_3$ % zu (Gay-Lussacs Gesetz, S. 71).

Die Ähnlichkeit geht aber noch weiter. Bestimmt man z. B. den osmotischen Druck, welchen eine bestimmte Lösung von Kohlendioxyd ausübt, so findet man ihn ebenso gross, wie ihn dieselbe Menge Kohlendioxyd ausübt, wenn sie gasförmig den gleichen Raum einnimmt, wie die Lösung. Insofern verhält sich also ein gelöster Stoff wie ein Gas und sein osmotischer Druck wird durch dieselbe Formel $pv = RT$ dargestellt, wie der Druck eines Gases; insbesondere hat die Konstante R den gleichen Wert. Nun ist S. 92 angegeben worden, dass bei 0° ein Mol jeden Gases den Druck von einer Atmosphäre ausübt, wenn es sich in einem Raume von 22400 ccm oder 22·4 l befindet.

Löst man ein Mol irgend eines Stoffes zu einem Volum von 22·4 l auf, so zeigt seine Lösung den osmotischen Druck von einer Atmosphäre.

Diese Gesetze gelten nicht nur für wässerige Lösungen, sondern für beliebige Lösungsmittel. Für die anderen Lösungsmittel sind sie allerdings nicht unmittelbar experimentell geprüft worden, wohl aber mittelbar.

Vergleicht man die eben ausgesprochenen Gesetze des osmotischen Druckes mit den S. 162 ausgesprochenen für die Änderungen des Gefrierpunktes und des Dampfdruckes, so ergiebt sich eine grosse Übereinstimmung. Diese ist nicht zufällig, sondern lässt sich theoretisch begründen, so dass, wenn die Gesetze, z. B. der Gefrierpunktserniedrigung, gegeben sind, die der anderen, z. B. des osmotischen Druckes, sich aus diesen ableiten lassen. Der Zusammenhang beruht darauf, dass man jede dieser Erscheinungen zur Leistung einer bestimmten Arbeitsmenge benutzen kann, und dass vermöge des Satzes vom unmöglichen Perpetuum mobile zweiter Art (S. 139) die für eine bestimmte Zustandsänderung sich ergebende Arbeit die gleiche sein muss, welchen Weg man auch zu ihrer Gewinnung benutzt. Berechnet man nun die Arbeitsmenge für die verschiedenen Wege (Gefrieren, Verdampfen, Filtrieren durch die Zellwand) und vergleicht sie miteinander, so ergeben sich die Formeln, welche aus einem gemessenen osmotischen Drucke die entsprechende Änderung des Dampfdruckes oder des Gefrierpunktes berechnen lassen, und umgekehrt. Insbesondere ergiebt sich, dass die drei genannten Grössen unter vergleichbaren Verhältnissen sich einander proportional bleiben[1]).

Schliesslich ist noch die Frage zu beantworten, ob die Gesetze des osmotischen Druckes nur für solche Zellwände gelten, welche mit Kupferferrocyanid hergestellt sind. Die Antwort ist, dass diese Gesetze allgemein für alle Wände gelten, welche den gelösten Stoff nicht durchlassen. Insbesondere die Wände der Pflanzen- und Tierzellen haben diese Eigenschaft der auswählenden Durchlässigkeit in hohem Grade, und an ihnen sind die Gesetze des osmotischen Druckes vielfach geprüft, ja zum Teil entdeckt worden.

Cuproverbindungen. Verbindungen eines Typus, in welchem das Kupfer einwertig erscheint, sind zahlreich, wenn auch das entsprechende einwertige Cuproion, $Cu^{\cdot}$, kaum bekannt ist. Man kennt mit anderen Worten feste Verbindungen einer solchen einwertigen Reihe, nicht aber gelöste Salze derselben in reinem Zustande.

Bei der Oxydation des erhitzten Kupfers an der Luft entsteht zuerst ein rotes Oxyd, dessen Zusammensetzung Cu_2O ist, und das daher Cuprooxyd oder Kupferoxydul heisst. Durch weiteres Erhitzen an der Luft geht es in schwarzes Cuprioxyd über; löst man aber diesen schwarzen

---

[1]) Eingehendes findet sich in des Verfassers „Grundlagen der Allgemeinen Chemie“ (Leipzig 1899).

Überzug von einem oxydierten Stück Kupfer ab, so findet man ihn an der dem Metall anliegenden Seite meist rot gefärbt, d. h. aus Kupferoxydul bestehend.

Das entsprechende Cuprohydroxyd, $Cu_2(OH)_2$ oder Cu(OH), gewinnt man durch Zersetzung des alsbald zu beschreibenden Kupferchlorürs mit Kali oder Natron als ein ziegelrotes Pulver.

In der Natur kommt Kupferoxydul als Rotkupfererz vor und ist ein sehr geschätztes weil besonders kupferreiches Erz, das sich durch Reduktion mit Kohle leicht in metallisches Kupfer überführen lässt.

Kupferoxydul tritt ferner als Reduktionsprodukt der Fehlingschen Lösung durch Traubenzucker und ähnliche Stoffe auf (S. 653) und kann auch auf solchem Wege hergestellt werden. An der feuchten Luft oxydiert es sich zu Cuprihydroxyd oder basischem Karbonat.

Behandelt man Kupferoxydul oder Cuprohydroxyd mit Säuren, so entstehen im allgemeinen nicht die entsprechenden Cuprosalze, sondern Cuprisalze, und die Hälfte des Kupfers wird metallisch als ein schwarzrotes Pulver abgeschieden. Mit Schwefelsäure geht die Reaktion beispielsweise nach dem Schema vor sich: $Cu_2O + H_2SO_4 = Cu + CuSO_4 + H_2O$. Die Betrachtung der Ionenverhältnisse lässt den Vorgang so auffassen, dass sich zunächst Cuprosulfat bildet, dessen Cuproion aber alsbald eine Umwandlung in Cupriion und metallisches Kupfer erfährt, $2Cu^{\cdot} = Cu^{\cdot\cdot} + Cu$. Die Lösung enthält ganz vorwiegend Cupriion, doch entspricht es den allgemeinen Verhältnissen, wenn man annimmt, dass es sich um ein chemisches Gleichgewicht zwischen den beiden Ionen und dem metallischen Kupfer handelt, bei welchem einer erheblichen Konzentration des Cupriions eine sehr geringe Konzentration des Cuproions gegenübersteht. In der That ist nachgewiesen worden, dass beim Zusammenbringen von Cuprisulfatlösung mit metallischem Kupfer sich etwas davon unter Bildung von Cuprosulfat, d. h. Cuproion auflöst.

Nimmt man statt der Schwefelsäure eine Halogenwasserstoffsäure, Rhodanwasserstoffsäure oder eine andere Säure, die ein sehr schwer lösliches Cuprosalz bilden kann, so erfolgt diese Zersetzung nicht, und es entsteht die betreffende Cuproverbindung. Dies erklärt sich daraus, dass in den entstehenden Lösungen Cuproion nur in verschwindender Menge vorhanden ist, da ja die Salze schwerlöslich sind; der Zerfall des Cuproions in Cupriion und Metall kann also nur in unmerklich geringer Menge eintreten.

Cuprochlorid oder Kupferchlorür ist ein weisses, in Wasser nur sehr wenig lösliches Salz, das man gewinnen kann, wenn man eine Lösung von Kupferchlorid in starker Salzsäure mit Kupferpulver kocht. Unter anfänglicher Dunkelfärbung entsteht schliesslich eine gelbliche Flüssigkeit, die beim Eingiessen in viel Wasser einen schneeweissen Niederschlag von Kupferchlorür fallen lässt. Man muss diesen bei möglichstem Abschluss der Luft auswaschen, da er sich sonst schnell in Kupferoxychlorid (S. 640) verwandelt.

Diese Reaktion ist der eben angegebenen entgegengesetzt; während Cuproion in Cupriion und metallisches Kupfer zerfällt, geht hier umgekehrt das Cuprisalz mit metallischem Kupfer in Cuprosalz über. Die Ursache ist, dass in der salzsauren Lösung Cuproion nur in sehr geringer Menge vorhanden ist; vielmehr beweist die Thatsache der Löslichkeit des in Wasser fast unlöslichen Kupferchlorürs in Salzsäure, dass in dieser das Chlorür entweder als solches (ohne Dissociation) gelöst ist, oder dass sich eine Verbindung beider Bestandteile, eine Cuprochlorwasserstoffsäure gebildet hat. Untersuchungen über die Frage, wie weit die eine oder die andere Möglichkeit vorherrscht, sind noch nicht angestellt worden.

Auch in Ammoniak löst sich das Kupferchlorür zu einer farblosen Flüssigkeit, in welcher ein Cuproammoniakion, $Cu(NH_3)^{\cdot}$, enthalten ist. Das Chlorid dieses Ions, $CuNH_3Cl$, lässt sich in farblosen regulären Krystallen gewinnen, wenn man Salmiaklösung mit Kupferpulver kocht und die erhaltene Flüssigkeit langsam erkalten lässt. Die wässerige Lösung wird an der Luft fast augenblicklich unter Sauerstoffaufnahme blau.

Beide Lösungen, die saure wie die ammoniakalische des Kupferchlorürs, nehmen eine bedeutende Menge Kohlenoxyd auf, das ziemlich fest gebunden erscheint, durch fortgesetztes Auspumpen aber doch aus der Flüssigkeit entfernt werden kann. Es handelt sich hier um die Bildung eines zusammengesetzten Kations, ähnlich dem aus Ferroion und Stickoxyd entstehenden komplexen Ion (S. 592), das ebenso wie dieses nicht sehr beständig ist und einen merklichen Dissociationsdruck hat. Die Reaktion dient zur Bestimmung von Kohlenoxyd in Gasgemengen, muss aber aus den eben angegebenen Gründen mit einiger Vorsicht gehandhabt werden.

Kupferbromür, CuBr, ist dem Kupferchlorür sehr ähnlich.

Kupferjodür entsteht neben freiem Jod, wenn man Cupriion und Jodion nebeneinander in einer Lösung hat, gemäss der Reaktion $2\,Cu^{\cdot\cdot} + 4\,J' = 2\,CuJ + J_2$. Man kann den Vorgang so auffassen, dass Cupriion eine positive Ladung verliert und damit die negative Ladung von einem Jodion neutralisiert; das entstandene Cuproion bildet mit einem zweiten Jodion alsbald festes Cuprojodid, welches sich ausscheidet. Setzt man von vornherein ein Reduktionsmittel dazu, welches das Cupriion in Cuproion verwandeln kann, so scheidet sich nur Cuprojodid ohne freies Jod aus. Diesen Dienst leistet z. B. schweflige Säure oder eine angesäuerte Lösung von Eisenvitriol.

Da das Cuprojodid äusserst wenig löslich ist, so kann man auf solche Weise schon geringe Jodmengen aus einer Lösung abscheiden, und man bedient sich dieses Verfahrens für die technische Gewinnung des Jods aus den Mutterlaugen, die Jodion neben grösseren Mengen anderer Halogene enthalten.

Kupferjodür ist ein rötlichweisses schweres Pulver, das durch Destillieren mit Braunstein Kupferoxyd und Jod, durch Kochen mit Kali Jodkalium und Kupferoxydul giebt und sich in Ammoniak ähnlich wie das Chlorür löst.

Überzug von einem oxydierten Stück Kupfer ab, so findet man ihn an der dem Metall anliegenden Seite meist rot gefärbt, d. h. aus Kupferoxydul bestehend.

Das entsprechende Cuprohydroxyd, $Cu_2(OH)_2$ oder $Cu(OH)$, gewinnt man durch Zersetzung des alsbald zu beschreibenden Kupferchlorürs mit Kali oder Natron als ein ziegelrotes Pulver.

In der Natur kommt Kupferoxydul als Rotkupfererz vor und ist ein sehr geschätztes weil besonders kupferreiches Erz, das sich durch Reduktion mit Kohle leicht in metallisches Kupfer überführen lässt.

Kupferoxydul tritt ferner als Reduktionsprodukt der Fehlingschen Lösung durch Traubenzucker und ähnliche Stoffe auf (S. 653) und kann auch auf solchem Wege hergestellt werden. An der feuchten Luft oxydiert es sich zu Cuprihydroxyd oder basischem Karbonat.

Behandelt man Kupferoxydul oder Cuprohydroxyd mit Säuren, so entstehen im allgemeinen nicht die entsprechenden Cuprosalze, sondern Cuprisalze, und die Hälfte des Kupfers wird metallisch als ein schwarzrotes Pulver abgeschieden. Mit Schwefelsäure geht die Reaktion beispielsweise nach dem Schema vor sich: $Cu_2O + H_2SO_4 = Cu + CuSO_4 + H_2O$. Die Betrachtung der Ionenverhältnisse lässt den Vorgang so auffassen, dass sich zunächst Cuprosulfat bildet, dessen Cuproion aber alsbald eine Umwandlung in Cupriion und metallisches Kupfer erfährt, $2 Cu^{\cdot} = Cu^{\cdot\cdot} + Cu$. Die Lösung enthält ganz vorwiegend Cupriion, doch entspricht es den allgemeinen Verhältnissen, wenn man annimmt, dass es sich um ein chemisches Gleichgewicht zwischen den beiden Ionen und dem metallischen Kupfer handelt, bei welchem einer erheblichen Konzentration des Cupriions eine sehr geringe Konzentration des Cuproions gegenübersteht. In der That ist nachgewiesen worden, dass beim Zusammenbringen von Cuprisulfatlösung mit metallischem Kupfer sich etwas davon unter Bildung von Cuprosulfat, d. h. Cuproion auflöst.

Nimmt man statt der Schwefelsäure eine Halogenwasserstoffsäure, Rhodanwasserstoffsäure oder eine andere Säure, die ein sehr schwer lösliches Cuprosalz bilden kann, so erfolgt diese Zersetzung nicht, und es entsteht die betreffende Cuproverbindung. Dies erklärt sich daraus, dass in den entstehenden Lösungen Cuproion nur in verschwindender Menge vorhanden ist, da ja die Salze schwerlöslich sind; der Zerfall des Cuproions in Cupriion und Metall kann also nur in unmerklich geringer Menge eintreten.

Cuprochlorid oder Kupferchlorür ist ein weisses, in Wasser nur sehr wenig lösliches Salz, das man gewinnen kann, wenn man eine Lösung von Kupferchlorid in starker Salzsäure mit Kupferpulver kocht. Unter anfänglicher Dunkelfärbung entsteht schliesslich eine gelbliche Flüssigkeit, die beim Eingiessen in viel Wasser einen schneeweissen Niederschlag von Kupferchlorür fallen lässt. Man muss diesen bei möglichstem Abschluss der Luft auswaschen, da er sich sonst schnell in Kupferoxychlorid (S. 640) verwandelt.

Diese Reaktion ist der eben angegebenen entgegengesetzt; während Cuproion in Cupriion und metallisches Kupfer zerfällt, geht hier umgekehrt das Cuprisalz mit metallischem Kupfer in Cuprosalz über. Die Ursache ist, dass in der salzsauren Lösung Cuproion nur in sehr geringer Menge vorhanden ist; vielmehr beweist die Thatsache der Löslichkeit des in Wasser fast unlöslichen Kupferchlorürs in Salzsäure, dass in dieser das Chlorür entweder als solches (ohne Dissociation) gelöst ist, oder dass sich eine Verbindung beider Bestandteile, eine Cuprochlorwasserstoffsäure gebildet hat. Untersuchungen über die Frage, wie weit die eine oder die andere Möglichkeit vorherrscht, sind noch nicht angestellt worden.

Auch in Ammoniak löst sich das Kupferchlorür zu einer farblosen Flüssigkeit, in welcher ein Cüproammoniakion, $Cu(NH_3)^{\cdot}$, enthalten ist. Das Chlorid dieses Ions, $CuNH_3Cl$, lässt sich in farblosen regulären Krystallen gewinnen, wenn man Salmiaklösung mit Kupferpulver kocht und die erhaltene Flüssigkeit langsam erkalten lässt. Die wässerige Lösung wird an der Luft fast augenblicklich unter Sauerstoffaufnahme blau.

Beide Lösungen, die saure wie die ammoniakalische des Kupferchlorürs, nehmen eine bedeutende Menge Kohlenoxyd auf, das ziemlich fest gebunden erscheint, durch fortgesetztes Auspumpen aber doch aus der Flüssigkeit entfernt werden kann. Es handelt sich hier um die Bildung eines zusammengesetzten Kations, ähnlich dem aus Ferroion und Stickoxyd entstehenden komplexen Ion (S. 592), das ebenso wie dieses nicht sehr beständig ist und einen merklichen Dissociationsdruck hat. Die Reaktion dient zur Bestimmung von Kohlenoxyd in Gasgemengen, muss aber aus den eben angegebenen Gründen mit einiger Vorsicht gehandhabt werden.

Kupferbromür, CuBr, ist dem Kupferchlorür sehr ähnlich.

Kupferjodür entsteht neben freiem Jod, wenn man Cupriion und Jodion nebeneinander in einer Lösung hat, gemäss der Reaktion $2\,Cu^{\cdot\cdot} + 4\,J' = 2\,CuJ + J_2$. Man kann den Vorgang so auffassen, dass Cupriion eine positive Ladung verliert und damit die negative Ladung von einem Jodion neutralisiert; das entstandene Cuproion bildet mit einem zweiten Jodion alsbald festes Cuprojodid, welches sich ausscheidet. Setzt man von vornherein ein Reduktionsmittel dazu, welches das Cupriion in Cuproion verwandeln kann, so scheidet sich nur Cuprojodid ohne freies Jod aus. Diesen Dienst leistet z. B. schweflige Säure oder eine angesäuerte Lösung von Eisenvitriol.

Da das Cuprojodid äusserst wenig löslich ist, so kann man auf solche Weise schon geringe Jodmengen aus einer Lösung abscheiden, und man bedient sich dieses Verfahrens für die technische Gewinnung des Jods aus den Mutterlaugen, die Jodion neben grösseren Mengen anderer Halogene enthalten.

Kupferjodür ist ein rötlichweisses schweres Pulver, das durch Destillieren mit Braunstein Kupferoxyd und Jod, durch Kochen mit Kali Jodkalium und Kupferoxydul giebt und sich in Ammoniak ähnlich wie das Chlorür löst.

* Die oben beschriebene Wechselwirkung zwischen Jodion und Cupriion erfolgt nicht augenblicklich, sondern mit einer messbaren Geschwindigkeit, die bei zunehmender Verdünnung sehr gering wird. So lassen sich ganz verdünnte Lösungen von Kupfersulfat und Jodkalium mischen, ohne dass die Jodabscheidung gleich eintritt; nach einiger Zeit beginnt sich indessen das Jodür auszuscheiden und freies Jod tritt auf. Zwischen den vorhandenen Stoffen stellt sich dann ein chemisches Gleichgewicht her und die Reaktion kann nur durch die Entfernung des einen oder anderen gelösten Bestandteils vollständig werden.

Kupferrhodanür, CuSCN, schliesst sich den eben besprochenen Stoffen in Bezug auf seine Schwerlöslichkeit und daher auch in Bezug auf seine Entstehungsbedingungen an. Bringt man in eine Cupriion enthaltende Lösung gleichzeitig Rhodanion und ein Reduktionsmittel, wie schweflige Säure, so scheidet sich weisses Kupferrhodanür aus. Die Reaktion entspricht ganz der beim Kupferjodür beschriebenen, so dass sie nicht nochmals dargelegt zu werden braucht. Man bedient sich ihrer zur Trennung des Kupfers von anderen Metallen; das gefällte und getrocknete Rhodanür wird mit Schwefel gemischt und im Wasserstoffstrom geglüht, wodurch es in Kupfersulfür übergeht.

Andere Cuproverbindungen. Kupfersulfür kommt in der Natur ziemlich reichlich als Kupferglanz vor und bildet ein wichtiges Kupfererz. Es ist ein dunkel gefärbter, rhombisch krystallisierender Stoff, der ziemlich leicht schmilzt und die Elektrizität nicht leitet. Seine Entstehung aus Kupfersulfid beim Erhitzen in Wasserstoff ist bereits erwähnt worden. Durch Rösten an der Luft geht er in ein Gemenge von Kupferoxyd und Kupfersulfat über.

Gegen Cyanion verhält sich Cupriion wie gegen Jodion. Kommen beide Ionen in einer Lösung zusammen, so entwickelt sich freies Cyan und Kupfercyanür scheidet sich als ein weisser Niederschlag aus: $2Cu^{\cdot\cdot} + 4CN' = 2CuCN + (CN)_2$. Es ist dies ein Verfahren, um Cyangas auf bequeme Weise zu gewinnen; man braucht nur äquivalente Lösungen von Kupfersulfat und Cyankalium miteinander zu erhitzen, um eine reichliche Gasentwickelung zu haben.

Komplexe Kupferverbindungen. An früherer Stelle ist bereits die Bildung einer komplexen Verbindung aus Cupriion und Ammoniak erwähnt worden, die sich durch die Entstehung einer dunkelblauen Färbung der gemischten Lösungen kennzeichnet. Es bildet sich in diesen Lösungen das neue Ion $Cu(NH_3)_4^{\cdot\cdot}$, dessen Salze erhalten werden, wenn man die Lösungen der betreffenden Kupfersalze mit Ammoniak übersättigt.

Am bekanntesten ist von diesen Salzen das Sulfat, $Cu(NH_3)_4SO_4$, das man leicht erhält, wenn man eine konzentrierte Lösung von Kupfersulfat mit Ammoniak versetzt, bis die Flüssigkeit wieder vollständig klar geworden ist und dann Weingeist darüber schichtet. Das Salz ist in Weingeist nur sehr wenig löslich und scheidet sich bei der langsamen

Diffusion des Weingeistes in die darunter befindliche Lösung in Gestalt gut ausgebildeter dunkelblauer Krystalle aus. Auf ähnliche Weise kann man verschiedene andere Salze desselben Ions erhalten. Lösungen dieser Salze dienen zur Bekämpfung gewisser Parasiten (Mehltau) an Weinstöcken.

Andere komplexe Verbindungen von ähnlicher Farbe bildet das Kupfer, wenn man Cuprisalze bei Gegenwart gewisser organischer Verbindungen, z. B. Zucker oder Weinsäure, mit Alkali übersättigt. Dann entsteht gleichfalls eine dunkelblaue Flüssigkeit, aus der man ein ebenso gefärbtes Salz gewinnen kann. In diesen Salzen sind kupferhaltige Säuren enthalten, deren Zusammensetzung von der der verwendeten Stoffe abhängt und hier nicht erörtert werden kann. Im allgemeinen findet sich die Eigenschaft, solche Verbindungen zu bilden, bei denselben Hydroxyl enthaltenden organischen Verbindungen, welche die Fällung des Eisenoxyds durch Basen verhindern (S. 592).

Von solchen Verbindungen ist die bekannteste die Fehlingsche Lösung, die man erhält, wenn man eine Lösung von Kupfersulfat mit Weinsäure und dann mit überschüssigem Kali versetzt. Es ist eine dunkelblaue Flüssigkeit, die durch verschiedene reduzierende Stoffe derart verändert wird, dass sie einen Niederschlag von rotem Kupferoxydul (S. 650) fallen lässt. Sie kann daher zur Erkennung solcher Stoffe dienen und findet entsprechende analytische Anwendung, z. B. zum Nachweis von Traubenzucker im Harn.

Aus der Cuproreihe sind einige komplexe Kupferverbindungen bereits erwähnt worden. Zu bemerken ist noch, dass Kupfercyanür sich in Cyankalium zu einer farblosen Flüssigkeit löst, aus der man das komplexe Salz $KCu(CN)_2$, das Kaliumsalz des Cuprocyanions gewinnt. Diese Verbindung ist sehr beständig und enthält ausserordentlich wenig Kupferion, so dass alle festen Kupferverbindungen, auch Schwefelkupfer, sich in Cyankalium zu diesem komplexen Salz auflösen. Dies Verhalten wird gleichfalls analytisch verwertet.

Kupfer bildet ausserdem noch eine Anzahl komplexer Verbindungen, in denen der Schwefel eine Rolle spielt und die sich von der schwefligen Säure und der Thioschwefelsäure ableiten; hier muss der Hinweis auf ihr Vorhandensein genügen.

Metallurgie des Kupfers. Wegen des grossen Bedarfs der Technik an Kupfer ist seine Gewinnung aus den natürlich vorkommenden Verbindungen eine wichtige Industrie. Solange es sich um oxydische Kupfererze, Rotkupfer oder die basischen Karbonate handelt, ist nur eine Reduktion mit Kohle erforderlich, die sehr leicht stattfindet. Verwickelter ist die Arbeit bei den schwefelhaltigen Erzen, deren wichtigste Kupferkies und Buntkupfererz sind. Beide sind Verbindungen von Schwefelkupfer mit Schwefeleisen, und die Reindarstellung des Kupfers erfordert die gleichzeitige Abscheidung vom Schwefel und vom Eisen. Diese wird dadurch erschwert, dass der Schwefel am Kupfer viel stärker haftet, als

am Eisen, so dass man ihn nur schwer entfernen kann. Durch oxydierendes Rösten entsteht demgemäss wesentlich Eisenoxyduloxyd neben Kupfersulfür, und durch Schmelzen dieses Gemenges mit kieselsäurehaltigen Zuschlägen gewinnt man in wiederholten Operationen eine Schlacke, die wesentlich aus Eisensilikat besteht, und ein Gemenge, bez. eine Legierung von Kupfer und Kupfersulfür. Ist der Schwefelgehalt hinreichend gering geworden, so wird das rohe Kupfer (Schwarzkupfer) in Platten gegossen und in einer sauren Lösung von Kupfersulfat als Anode, gegen reines Kupferblech als Kathode elektrolysiert. Dadurch erhält man reines Kupfer, und das Schwefelkupfer, das mit den anderen Verunreinigungen den Anodenschlamm bildet, wird den späteren Schmelzen wieder zugesetzt.

Die Ausbildung der elektrolytischen Fällung hat ferner dazu geführt, die Kupfererze auf nassem Wege auszuziehen und aus den erhaltenen Kupfersalzlösungen das Metall elektrolytisch abzuscheiden. Hierzu dienen meist Ferrisalze, die unter Reduktion zu Ferrosalzen das Kupfersulfür unter Abscheidung von Schwefel zu Cuprisalz lösen.

Beim Umschmelzen des Kupfers bildet sich Kupferoxydul, welches sich im flüssigen Metall löst, beim Erkalten aber wieder abscheidet und es dann brüchig macht. Deshalb muss das Kupfer unmittelbar vor dem Giessen noch einer reduzierenden Behandlung (Umrühren mit einer nassen Holzstange) unterworfen werden. Durch zu weit gehende Reduktion wird die Zähigkeit des Kupfers wieder geringer, vermutlich durch den Übergang von Spuren anderer Metalloxyde in den metallischen Zustand, so dass diese letzte Operation mit Vorsicht und unter häufiger Probenahme ausgeführt werden muss.

Dreiunddreissigstes Kapitel.

Blei.

Allgemeines. Das Blei schliesst sich dem Strontium und Baryum ähnlich wie das Zink und Cadmium dem Magnesium an. Calcium, das Isomorphiebeziehungen nach beiden Seiten hat, steht in der Mitte. Andererseits ist Blei ein ausgeprägtes Schwermetall mit einer unlöslichen, dunkelgefärbten Schwefelverbindung.

In der Natur ist Blei ziemlich verbreitet. Sein wichtigstes Vorkommen ist das Schwefelblei, aus dem bei weitem der grösste Teil des Metalls gewonnen wird. Ausserdem wird das Karbonat und das Sulfat gefunden, die den entsprechenden Salzen des Strontiums und Baryums isomorph sind.

Metallisches Blei ist seit alten Zeiten bekannt, da es sich leicht aus seinen Erzen gewinnen lässt. Seine vielfachen Anwendungen

beruhen einerseits auf seinem niedrigen Schmelzpunkt, 300°, und seiner grossen Dichte, 11·4, andererseits auf seiner Weichheit und entsprechenden Bildsamkeit. Diese macht es möglich, Blei, namentlich bei etwas erhöhter Temperatur, wie eine plastische Masse zu pressen und auf solchem Wege Drähte, Röhren u. dergl. zu erzeugen.

An der feuchten Luft oxydiert sich Blei sehr schnell, aber nur oberflächlich, so dass es auf die Dauer ziemlich widerstandsfähig ist. Dabei ist zu erwähnen, dass es dem ganz reinen Wasser viel weniger widersteht, als dem gewöhnlichen Quell- und Flusswasser. Dies liegt daran, dass im ersteren unter Mitwirkung des Luftsauerstoffs Hydroxyd entsteht, das in Wasser ein wenig löslich ist und daher das Blei nicht schützt; in unreinem Wasser, welches Sulfation und Karbonation enthält, entstehen die entsprechenden Bleisalze, deren Löslichkeit äusserst gering ist, und die eine festhaftende Schicht auf dem Blei bilden. So lassen sich bleierne Wasserleitungsröhren ganz gut für gewöhnliches Gebrauchwasser verwenden, nicht aber für destilliertes Wasser.

Das Verbindungsgewicht des Bleies ist durch Umwandlung des Metalls in das Oxyd und umgekehrt bestimmt worden; es hat sich zu $Pb = 206{\cdot}9$ ergeben.

Bleiion. Blei bildet nur ein zweiwertiges elementares Ion, ausserdem mehrere sauerstoffhaltige und komplexe.

Das Bleiion, $Pb^{\cdot\cdot}$, ist farblos und ähnelt in seinen Verbindungen vielfach dem Baryumion. Es ist ein heftiges Gift für höhere Organismen und wirkt durch Speicherung auch dann sehr schädlich, wenn es in kleinen Gaben wiederholt dem Körper einverleibt wird. Deshalb sind Arbeiter, die mit Blei zu thun haben, der Vergiftung beständig ausgesetzt, und es bedarf grosser Aufmerksamkeit und Reinlichkeit, um die Gefahr einzuschränken.

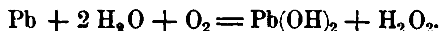
Die Bildungswärme des Bleiions aus dem Metall beträgt + 2 J.

Entsprechend seiner Stelle in der Spannungsreihe hat Blei kein besonderes Bestreben, in den Ionenzustand überzugehen. Die freien Säuren werden nicht messbar durch Blei zersetzt, so dass man oxydierende Mittel anwenden muss, um es zu lösen. Das beste Lösungsmittel für metallisches Blei ist Salpetersäure, die eines der wenigen leichtlöslichen Bleisalze bildet, denn die meisten Bleisalze sind schwerlöslich.

Aus den Lösungen der Salze wird durch Basen Bleihydroxyd, $Pb(OH)_2$, als ein weisser, flockiger Niederschlag gefällt, welcher sich nicht in überschüssigem Ammoniak, wohl aber in überschüssigen Alkalien löst. Die Ursache ist dieselbe, wie bei der Thonerde, die sich gleich verhält: Bleihydroxyd kann durch Abspaltung von Wasserstoffion Anionen von der Zusammensetzung PbO_2'' und $HPbO_2'$ bilden, deren Alkalisalze in Wasser löslich sind.

In Wasser ist Bleihydroxyd ein wenig löslich. Es bildet sich leicht, wenn Blei, Wasser und Luftsauerstoff zusammenkommen. Merkwürdigerweise findet bei dieser Oxydation, wie bei vielen anderen, die mit freiem

Sauerstoff in Gegenwart von Wasser stattfinden, gleichzeitig die Bildung von Wasserstoffperoxyd statt. Messungen haben gezeigt, dass die Menge des Peroxyds der des Bleihydroxyds entspricht, so dass die Reaktion folgendermassen zu schreiben ist:



$$Pb + 2\,H_2O + O_2 = Pb(OH)_2 + H_2O_2.$$

* Es ist wahrscheinlich, dass das erste Produkt der Reaktion einheitlich, etwa eine Verbindung $Pb(OH)_4$ ist, welche in $Pb(OH)_2$ und O_2H_2 zerfällt. Dann wäre diese Reaktion ein neues Beispiel für die Thatsache, dass sich die unbeständigen Verbindungen vor den beständigen zu bilden pflegen. Doch machen die Eigenschaften des Anhydrids dieser angenommenen Verbindung $Pb(OH)_4$, des Bleiperoxyds PbO_2, welches ein wohlbekannter, beständiger Stoff ist, diese Auffassung etwas bedenklich.

* Das Auftreten von Wasserstoffperoxyd oder anderer dem Peroxydtypus angehöriger Verbindungen ist bei sehr vielen Oxydationen durch freien Sauerstoff nachgewiesen worden, so dass sie die Regel zu sein scheint. Allerdings zerfällt das Peroxyd meist so schnell unter Entwickelung von freiem Sauerstoff, dass man nie seine ganze Menge nachweisen kann, und meist nur verschwindende Spuren findet, wenn man nicht besondere Vorsichtsmassregeln anwendet. Die rationelle Auffassung dieser lange vernachlässigten aber sehr allgemeinen Erscheinungen ist durch das oben erwähnte Gesetz vom Auftreten der unbeständigen Formen gegeben, doch harrt sie noch der allgemeinen Durchführung.

Bleihydroxyd verliert sehr leicht Wasser und geht in hellgelb gefärbtes Bleioxyd, PbO, über. Man erhält dieselbe Verbindung in beliebigen Mengen, wenn man Blei über seinen Schmelzpunkt an der Luft erhitzt; sie bildet, wenn die Temperatur über ihren Schmelzpunkt gesteigert war, rötlichgelbe, glänzende Schuppen und heisst im gewöhnlichen Leben Bleiglätte. Man verwendet sie in der Technik zu mannigfaltigem Gebrauch, zur Herstellung von Gläsern, zur Firnisbereitung, in der Färberei u. s. w.

Bleichlorid, $PbCl_2$, ist ein in kaltem Wasser wenig, in heissem reichlicher lösliches Salz, das in wasserfreien Nadeln krystallisiert. Mit Bleioxyd vereinigt es sich zu basischen Salzen, die man durch Erhitzen von Salmiak mit Bleiglätte herstellt; sie sind blassgelb gefärbt und finden als Neapelgelb Anwendung in der Malerei.

Bleibromid ist dem Chlorid ähnlich, nur noch weniger löslich.

Bleijodid, PbJ_2, ist noch schwerer löslich. Es krystallisiert in goldglänzenden Blättchen aus den heiss gesättigten Lösungen; in der Kälte durch ein Jodid aus einem gelösten Bleisalz gefällt erscheint es als gelbes Pulver. Es zersetzt sich etwas im Lichte, so dass ein Gemenge von Bleijodid und Stärke im Sonnenlicht sich durch die Bildung von Jodstärke schnell dunkel färbt. Mit Kaliumjodid verbindet es sich zu einem Doppelsalz, das nur neben Lösungen beständig ist, die viel überschüssiges Kaliumjodid enthalten; durch reines Wasser wird es unter Abscheidung von Bleijodid zersetzt.

Bleinitrat, $Pb(NO_3)_2$, krystallisiert wasserfrei in Formen des regulären Systems und ist isomorph mit Baryumnitrat. Man erhält es leicht durch Auflösen von Blei oder Bleioxyd in verdünnter Salpetersäure; durch konzentrierte wird es aus seinen Lösungen gefällt, entsprechend der Konzentrationsvermehrung des Nitrations. Starke Salpetersäure ist daher fast ohne Einwirkung auf das Metall, da das gebildete Nitrat eine Schutzschicht bildet.

Beim Erhitzen zerfällt Bleinitrat in Bleioxyd, Sauerstoff und Stickstoffperoxyd, $2\,Pb(NO_3)_2 = 2\,PbO + 4\,NO_2 + O_2$. Man benutzt dies Verhalten zur Darstellung von Stickstoffperoxyd (S. 336).

Bleisulfat, $PbSO_4$, ist ein weisses, in Wasser äusserst schwer lösliches Salz, das immer entsteht, wenn Blei- und Sulfation in Lösungen zusammentreffen. Es ist dem Baryumsulfat sehr ähnlich, setzt sich aber seiner grösseren Dichte wegen schneller als dieses aus Lösungen ab. In einer mit Ammoniak übersättigten Lösung von weinsaurem Ammoniak ist es leichtlöslich und unterscheidet sich dadurch leicht vom Baryumsulfat. Diese Löslichkeit beruht auf der Bildung einer komplexen Säure, indem das Blei sich mit dem Anion der Weinsäure zu einem zusammengesetzten Anion vereinigt. Es handelt sich um einen neuen Fall der mehrfach erwähnten Bildung metallhaltiger organischer Hydroxylverbindungen (S. 582 und 653). Indem durch die Bildung dieses Komplexes der Lösung das Bleiion entzogen wird, muss Bleisulfat in Lösung gehen, um den Verlust zu decken, und dies setzt sich fort, bis entweder alles Bleisulfat gelöst oder zwischen den verschiedenen Bestandteilen der Lösung chemisches Gleichgewicht mit dem festen Salz eingetreten ist.

In der Natur kommt Bleisulfat in rhombischen Krystallen vor, die mit denen des Schwerspats und Cölestins isomorph sind und Anglesit oder Bleivitriol heissen. Als Zwischenprodukt bei der Verarbeitung des Schwefelbleis auf metallisches Blei tritt dies Salz gleichfalls auf.

Die grosse Schwerlöslichkeit des Bleisulfats bedingt die Anwendung des metallischen Bleis in der Schwefelsäurefabrikation zur Auskleidung der Reaktionskammern und der Konzentrationspfannen (S. 294). Das Blei überzieht sich unter dem Einfluss der Säure sehr schnell mit einer festen Schicht des Sulfats, welche das darunter liegende Metall schützt.

In konzentrierter Schwefelsäure ist Bleisulfat merklich löslich und die rohe Schwefelsäure ist daher fast immer stark bleihaltig. Ob dies auf der Bildung sauren Sulfats, $PbH_2(SO_4)_2$, beruht, oder ob Schwefelsäure ein Lösungsmittel für Bleisulfat als solches ist, ist noch nicht entschieden. Beim Verdünnen mit Wasser fällt das Bleisulfat wieder aus, da es in verdünnter Schwefelsäure wegen des anwesenden Sulfations noch weniger löslich ist, als in reinem Wasser.

* Das eben erwähnte Verhalten, dass die Löslichkeit eines Salzes in Wasser durch den Zusatz seiner Säure erst vermindert und dann erhöht wird, ist ziemlich allgemein. Die Verminderung ist eine regel-

mässige Erscheinung; sie rührt, wie eben bemerkt, von der Anwesenheit des Anions her, durch welche das Löslichkeitsprodukt bereits bei einer viel kleineren Konzentration des Kations (durch welche die Löslichkeit des Salzes hier gemessen wird) erreicht ist. Die oft eintretende Zunahme der Löslichkeit in sehr konzentrierter Säure hat gewöhnlich ihre Ursache in der Entstehung einer neuen löslichen Verbindung zwischen Säure und Salz.

Wegen seiner Schwerlöslichkeit benutzt man Bleisulfat zur Abscheidung von Bleiion aus seinen Lösungen in der qualitativen und quantitativen Analyse. Um beim Auswaschen nichts zu verlieren, wäscht man erst mit verdünnter Schwefelsäure aus und verdrängt diese dann durch Weingeist, in welchem das Sulfat viel weniger löslich ist, als in Wasser.

Bleichromat. Beim Zusammentreffen von Chromation und Bleiion in Lösungen entsteht ein in Wasser sehr schwer löslicher gelber Niederschlag von Bleichromat, $PbCrO_4$, der wegen seiner lebhaften Färbung unter dem Namen Chromgelb als Malerfarbe benutzt wird. Mit Berlinerblau (S. 589) gemischt giebt das Chromgelb eine schöne grüne Farbe, die „grüner Zinnober“ genannt wird. Basisches Bleichromat hat eine gelbrote bis zinnoberrote Farbe und dient als Chromorange, bez. Chromrot zu gleichen Zwecken.

Man erhält den gleichen Niederschlag von normalem Bleichromat auch, wenn man zur Fällung des Bleisalzes die Lösung eines Bichromats anwendet; dabei entsteht Wasserstoffion und die Lösung reagiert sauer. Die Einzelheiten dieses Vorganges sind ganz die gleichen, wie bei der Fällung von Baryumsalzen mit Bichromaten (S. 616). Ist das Anion des Bleisalzes das einer starken Säure, so bleibt unter diesen Bedingungen die Fällung unvollständig, da durch das entstandene Wasserstoffion die Konzentration des Chromations zu Gunsten des Dichromations so verringert wird, dass schliesslich das Löslichkeitsprodukt des Bleichromats nicht mehr erreicht ist. Hat man dagegen das Bleisalz einer schwachen Säure angewendet, z. B. Bleiacetat, so ist die Fällung praktisch vollständig, da das entstehende Wasserstoffion grösstenteils in nichtdissociierte Essigsäure übergeht.

In starken Basen löst sich Bleichromat zu einer gelben Flüssigkeit auf. Da in dieser Chromation enthalten ist, so muss das Bleiion nahezu verschwunden sein, da sonst eine Lösung nicht möglich wäre. In der That ist das Kation $Pb^{\cdot\cdot}$ unter dem Einflusse des reichlich vorhandenen Hydroxylions in das Anion PbO_2'' (S. 655) übergegangen: $Pb^{\cdot\cdot} + 4OH' = PbO_2'' + 2H_2O$.

* Diese Überlegung ist offenbar allgemein; alle Hydroxyde, welche wie Bleihydroxyd sowohl basische wie saure Eigenschaften haben, müssen die gleiche Reaktion zeigen, dass ihre schwerlöslichen Salze mit irgend welchen Säuren durch Alkalien gelöst werden. Dies ist in der That der Fall; so lösen sich z. B. die schwerlöslichen Salze der Thonerde, wie das Phosphat, in Kalilösung leicht auf.

Bleichromat dient ausser als Farbstoff noch im Laboratorium als Oxydationsmittel bei der Elementaranalyse organicher Stoffe, ähnlich dem Kupferoxyd.

Bleiacetat, $Pb(C_2O_2H_3).3H_2O$, oder Bleizucker (wegen seines süsslichen Geschmackes) wird von allen Bleisalzen am meisten in der Technik benutzt, da es leichtlöslich ist und daher die Anwendung des Bleiions wo nötig gestattet. Man erhält es durch Einwirkung roher Essigsäure auf Bleioxyd und Reinigung des Salzes durch Krystallisation.

Bleiacetat ist sehr leicht in Wasser löslich; die Lösungen erscheinen gewöhnlich durch einen weissen Niederschlag getrübt. Dieser besteht aus Bleikarbonat, welches durch die Einwirkung des Kohlendioxyds aus der Luft auf das Salz entsteht; diese Einwirkung wird durch die Flüchtigkeit der Essigsäure erleichtert.

*Leitet man Kohlendioxyd in eine Lösung von Bleiacetat, so fällt alsbald Bleikarbonat als weisser krystallinischer Niederschlag aus. Doch ist die Reaktion nicht vollständig und in der Lösung stellt sich schliesslich ein Gleichgewicht her zwischen dem übriggebliebenen Bleiion, dem Acetion, Karbonation, Wasserstoffion und den aus diesen Ionen entstehenden nichtdissociierten Stoffen. Aus den Bleisalzen starker Säuren, z. B. Bleinitrat, wird durch Kohlendioxyd kein Karbonat gefällt, ebensowenig aus dem Acetat, wenn man von vornherein genügend Essigsäure zugesetzt hat.

*Die hier stattfindenden Verhältnisse sind denen ziemlich ähnlich, die bei der Fällung der Zinksalze durch Schwefelwasserstoff eintreten (S. 632), nur genügt hier bereits eine viel kleinere Konzentration des Wasserstoffions für das Gleichgewicht.

Bleioxyd löst sich in Lösungen von neutralem Bleiacetat reichlich auf und bildet basische Salze, von denen mehrere, z. B. $Pb(C_2O_2H_3)(OH)$, in fester Gestalt hergestellt worden sind. Die Lösungen werden Bleiessig genannt und dienen in der Medizin und als Reagens im Laboratorium. Sie enthalten merkliche Mengen Hydroxylion, denn sie reagieren gegen Pflanzenfarben basisch.

Bleikarbonat, $PbCO_3$, kann als weisser Niederschlag aus Lösungen erhalten werden, in denen die Ionen $Pb^{\cdot\cdot}$ und CO_3'' zusammentreffen. Blei hat wie Magnesium eine Neigung, basische Karbonate zu bilden, doch ist sie weniger ausgeprägt. In der Natur findet man das normale Karbonat in den rhombischen Formen des Aragonit, mit dem es isomorph ist, als Weissbleierz oder Cerussit.

Ein Gemenge verschiedener basischer Karbonate ist das Bleiweiss, die am meisten benutzte weisse Malerfarbe. Bleiweiss wird gewonnen, indem man Kohlendioxyd auf Bleioxyd einwirken lässt; zur Erleichterung der Reaktion wird gewöhnlich Essigsäure als Hilfsstoff benutzt. Nach dem älteren holländischen Verfahren wurden spiralig aufgerollte Bleiplatten in Töpfe gestellt, in denen sich etwas Essig befand, und mit Mist bedeckt, der durch seine langsame Oxydation an der Luft das

Kohlendioxyd liefert. Die Bleiplatten bekleiden sich unter solchen Umständen mit einer Schicht von basischem Karbonat, die von Zeit zu Zeit abgeklopft wird. Gegenwärtig wird meist Bleiglätte mit etwas Bleiacetat und Wasser feingerieben und Kohlendioxyd (aus Kalkstein durch Erhitzen gewonnen) darüber geleitet. Auch kann man aus Bleiacetat und Bleiglätte gelöstes basisches Acetat herstellen und dieses durch Kohlendioxyd zersetzen. Dabei wird neutrales Karbonat gefällt, während Essigsäure nebst etwas Bleiacetat zurückbleibt. Die Flüssigkeit wird von neuem zur Auflösung von Bleioxyd verwendet u. s. w. Wie man sieht, sind dieselben Reaktionen, die hier getrennt ausgeführt werden, bei den erstgenannten Verfahren gleichfalls im Gange, nur dass sie nebeneinander verlaufen.

* Das Bleiacetat spielt hier die Rolle eines Katalysators, indem es die Verbindung zwischen Kohlendioxyd und Bleioxyd, die auch ohnedies stattfinden würde und nur zu langsam für den technischen Zweck verläuft, beschleunigt. In diesem Falle kann man die Ursache der Beschleunigung einigermassen erkennen, da durch die Essigsäure das Bleioxyd in den gelösten Zustand übergeführt wird, in welchem es sich leichter mit dem Kohlendioxyd vereinigen kann.

Es ist mit anderen Worten sowohl die Geschwindigkeit der Reaktion der Essigsäure auf das Bleioxyd, wie auch die der Fällung des Bleikarbonats durch Kohlendioxyd viel grösser, als die Geschwindigkeit der unmittelbaren Vereinigung des Bleioxyds mit dem Kohlendioxyd. Es ist wahrscheinlich, dass manche katalytische Wirkungen sich auf solche Ursachen zurückführen werden lassen.

* Charakteristisch für diese Erklärung ist, dass an Stelle der unmittelbaren Reaktion eine Folge von Zwischenreaktionen tritt, die zu demselben Endergebnis führen, wie die unmittelbare Reaktion. Wenn diese Zwischenreaktionen schneller verlaufen, als die unmittelbare, so ist damit die Erklärung der beschleunigenden Wirkung des als Katalysator thätigen Zwischenstoffes gegeben. Durch ein Übersehen des wesentlichsten Teils dieser Erklärung hat man sich inzwischen daran gewöhnt, in der blossen Möglichkeit solcher Zwischenreaktionen eine „Erklärung“ katalytischer Beschleunigungen zu sehen, ohne dabei an den notwendigen Nachweis zu denken, dass diese Zwischenreaktionen schneller verlaufen müssen, als die unmittelbare Reaktion, damit der Gesamtvorgang beschleunigt wird.

Schwefelblei. Aus Lösungen, die Bleiion enthalten, fällt Schwefelwasserstoff auch bei Gegenwart von Wasserstoffion (wenn dieses nicht zu konzentriert ist) braunschwarzes Schwefelblei. Konzentrierte Säure verhindert die Fällung oder löst das gefällte Sulfid wieder auf. Es handelt sich wieder um eines der mehrfach erörterten Gleichgewichte, das in diesem Falle durch eine bedeutende Schwerlöslichkeit des Sulfids und daher eine ziemlich weitgehende Unempfindlichkeit gegen Wasserstoffion gekennzeichnet ist.

Diese Löslichkeit ist so gering, dass auch der kleine Gehalt an Bleiion in den komplexen Salzen bereits genügt, um beim Einleiten von Schwefelwasserstoff das Löslichkeitsprodukt zu überschreiten. Daher werden alle Bleisalze, auch die komplexen, durch Schwefelwasserstoff gefällt.

Durch Salpetersäure wird das Bleisulfid zu Sulfat oxydiert.

In der Natur kommt Schwefelblei in Gestalt regulärer Würfel von grauem Metallglanz vor. Es ist ein weiches Mineral von grosser Dichte (7·5), das sehr verbreitet ist und Bleiglanz heisst. Bleiglanz ist das wichtigste Bleierz.

Verbindungen des vierwertigen Bleis. Ähnlich wie beim Kupfer die Salze des einwertigen Typus nur in fester Gestalt bekannt waren, da sich das Cuproion in Lösung alsbald umsetzt, giebt es eine Reihe von Bleiverbindungen, die sich auf ein vierwertiges Bleiion $Pb^{····}$ zurückführen lassen, ohne dass ein derartiges Ion erheblich in Lösungen vorkommt. Hier liegt indessen der Grund für die Unbeständigkeit derartiger Salze in einer anderen Richtung; man hat ihn darin zu suchen, dass das Anhydrid des vierwertigen Hydroxyds $PbO_2 = Pb(OH)_4 - 2H_2O$ eine besonders beständige und schwerlösliche Verbindung ist, die sich unter Mitwirkung des Wassers stets bildet, wo man das vierwertige Ion $Pb^{····}$ erwarten könnte. Es erfolgt also die hydrolytische Reaktion $Pb^{····} + 2H_2O = PbO_2 + 4H^·$, d. h. es entsteht Bleiperoxyd PbO_2 und freie Säure.

Das Bleiperoxyd, PbO_2, ist ein brauner, im krystallisierten Zustande fast metallglänzender Stoff, der in Wasser praktisch unlöslich ist und sich immer bildet, wenn man Bleiverbindungen starken oxydierenden Einflüssen aussetzt. Man stellt ihn gewöhnlich durch Einwirkung von Chlorkalk auf Bleichlorid in basischer Flüssigkeit her; er wird in bedeutenden Mengen als Oxydationsmittel in der chemischen Industrie benutzt.

Durch vorsichtiges Erhitzen an der Luft oxydiert sich Bleioxyd gleichfalls höher, aber nicht zum Peroxyd, sondern zu einer Verbindung desselben mit Bleioxyd, $2PbO + PbO_2 = Pb_3O_4$. Das Produkt ist ein lebhaft rotes Pulver, welches seit langer Zeit bekannt und als Malerfarbe benutzt ist; es führt den Namen Mennige.

*Von dem lateinischen Namen der Mennige, Minium, leitet sich die Bezeichnung Miniatur für den zeichnerischen Schmuck von Manuskripten her, zu dem dieser Farbstoff (oder der früher damit verwechselte Zinnober) benutzt wurde. Gegenwärtig hat das Wort eine andere, mit der ursprünglichen nur locker zusammenhängende Bedeutung angenommen.

Behandelt man Mennige mit verdünnten Säuren, die lösliche Bleisalze bilden, z. B. Salpetersäure, so wird Bleinitrat gelöst, und Bleiperoxyd bleibt als braunes Pulver zurück: $Pb_3O_4 + 4HNO_3 = PbO_2 + 2Pb(NO_3)_2$. Auf diese Weise wurde früher meist das Bleiperoxyd gewonnen.

Eine weitere, sehr wichtige Darstellung des Bleiperoxyds ist die Umwandlung der Bleisalze durch den elektrischen Strom an der Anode, z. B. des Bleisulfats in verdünnter Schwefelsäure. Durch den Strom wird das Sulfation, SO_4'', herangeführt und entladen, und es tritt die Reaktion ein: $PbSO_4 + SO_4 + 2H_2O = PbO_2 + 2H_2SO_4$. Im Sinne der oben angestellten Betrachtungen kann man annehmen, dass zunächst die Reaktion $PbSO_4 + SO_4 = Pb(SO_4)_2$ erfolgt, indem das Sulfat des vierwertigen Bleis entsteht; dies wird durch Wasser hydrolytisch gespalten und zerfällt in Bleitetrahydroxyd und Schwefelsäure, bez. Bleiperoxyd und Schwefelsäure nach der Gleichung $Pb(SO_4)_2 + 2H_2O = PbO_2 + 2H_2SO_4$. Diese Reaktionen sind von grosser Bedeutung für die Herstellung elektrischer Sammler oder Akkumulatoren und werden alsbald eingehender betrachtet werden.

Wenn man Bleiperoxyd mit wasserfreien oder wasserarmen Säuren behandelt, in denen also die Hydrolyse ausgeschlossen ist, so kann man die entsprechenden salzartigen Abkömmlinge herstellen. So löst sich Bleiperoxyd in rauchender Salzsäure in der Kälte zu einer dunkelgefärbten Flüssigkeit, aus der man durch Zusatz von Chlorammonium ein gelbes Ammoniumsalz der Bleichlorwasserstoffsäure $(NH_4)_2PbCl_6$ gewinnt, das bei der Zersetzung mit konzentrierter Schwefelsäure diese Säure H_2PbCl_6 liefert, welche alsbald in Chlorwasserstoff und Bleitetrachlorid, $PbCl_4$, zerfällt. Das Tetrachlorid erweist sich als eine gelbe Flüssigkeit, die erst bei -15^0 fest wird und leicht in Bleidichlorid und Chlor zerfällt. In viel Wasser aufgelöst erleidet sie die oben erwähnte hydrolytische Spaltung in Salzsäure und Bleiperoxyd, $PbCl_4 + 2H_2O = PbO_2 + 4HCl$.

Auch das Sulfat und Acetat des vierwertigen Bleis lassen sich unter geeigneten Bedingungen herstellen; es sind gelbe Salze, die durch Wasser unter Abscheidung von Peroxyd braun gefärbt werden.

Das hypothetische Bleitetrahydroxyd kann ferner als Säure wirken, indem der Wasserstoff des Hydroxyls als Ion abgespalten wird. Wie die Formeln H_4PbO_4 und deren erstes Anhydrid H_2PbO_3 erkennen lassen, kann sowohl eine vier- wie eine zweibasische Säure sich vom Tetrahydroxyd ableiten. Man kann die Mennige als das Bleisalz der vierbasischen Säure betrachten, denn ersetzt man die 4 H durch 2 Pb, so folgt $Pb_2PbO_4 = Pb_3O_4$, die Zusammensetzung der Mennige. Auch ihre Spaltung durch verdünnte Säuren spricht für diese Auffassung; die Säuren bewirken zunächst die Bildung der freien Bleisäure, die in Wasser und ihr Anhydrid, das Bleiperoxyd, zerfällt.

Eine andere Verbindung der vierbasischen Säure ist die mit Kalk, welche entsteht, wenn man ein Gemenge von Bleioxyd und Kalk an der Luft erhitzt, wobei Sauerstoff aufgenommen wird. Durch Erhitzen in Kohlendioxyd wird das Salz in Calciumkarbonat, Bleioxyd und Sauerstoff zerlegt; beim Erhitzen an der Luft geht das Kohlendioxyd wieder fort und es bildet sich von neuem unter Sauerstoffaufnahme Calcium-

plumbat oder bleisaures Calcium. Auf diese Umwandlungen ist eine technische Gewinnung von reinem Sauerstoff gegründet worden.

Die Alkalimetalle geben dagegen Salze der zweibasischen Säure. Bleiperoxyd löst sich in starker Kalilösung auf und aus der Lösung kann man das Salz $K_2PbO_3 + 3H_2O$ krystallisiert erhalten. In der Lösung, welche überschüssiges Kali enthält, darf man auch das Vorhandensein des vierwertigen Ions PbO_4'''' annehmen.

Der Bleisammler. Stellt man zwei Bleiplatten in verdünnte Schwefelsäure, von denen die eine mit Bleiperoxyd überzogen ist, so hat man eine wirksame Voltasche Kette, deren Spannung 2·0 Volt beträgt und die einen starken Strom geben kann. Der chemische Vorgang in dieser Kette besteht darin, dass das metallische Blei einerseits in Bleisulfat übergeht, ebenso wie sich das Zink der Daniellschen Kette in Zinksulfat verwandelt, nur dass hier das Bleisulfat wegen seiner Schwerlöslichkeit eine feste Schicht auf der Elektrode bildet. Andererseits wird das Bleiperoxyd von der vierwertigen Stufe auf die zweiwertige reduziert, und bildet mit der vorhandenen Schwefelsäure gleichfalls Bleisulfat. Die Reaktion, welche die Energie für den Strom liefert, wird also durch die Gleichung



$$Pb + PbO_2 + 2\,H_2SO_4 = 2\,PbSO_4 + 2\,H_2O$$

dargestellt.

Das Bemerkenswerte an dieser Kette ist nun, dass sie sich leicht umkehren lässt. Das heisst, wenn man einen Strom in entgegengesetzter Richtung durch die Kette leitet, so wird einerseits das Sulfat zu metallischem Blei reduziert, andererseits das Sulfat zu Bleiperoxyd oxydiert (S. 662). Die Kette gelangt also wieder in ihren früheren Zustand zurück und kann dann wieder Strom liefern.

Auf den ersten Blick erscheint dies als eine recht gleichgültige Thatsache. Denn nach dem Gesetz von der Erhaltung der Energie kann man nur soviel elektrische Energie aus der geladenen Kette zurückgewinnen, als man zur Ladung verbraucht hat; man hat also unter allen Umständen keinen Gewinn, und mit Rücksicht auf die unvermeidlichen Verluste sogar einen ungenutzten Verbrauch an elektrischer Energie. Dies ist allerdings der Fall; in der Möglichkeit aber, grössere Beträge elektrischer Energie in einem kleinen Gewicht anzusammeln und zu beliebigen Zeiten und in beliebigen Anteilen benutzbar zu machen, liegt für die Anwendung ein so grosser Vorteil, dass man den erwähnten Verlust gern in den Kauf nimmt. Denkt man sich z. B. einen Betrieb, in welchem von Zeit zu Zeit grosse Beträge elektrischer Energie gebraucht werden, während in der Zwischenzeit wenig erforderlich ist, so müsste die Dynamomaschine so gross gebaut sein, dass sie die starken Ströme ohne Beschädigung hergeben kann, während sie in der Zwischenzeit leer laufen müsste. Wäre aber mit der Anlage ein elektrischer Sammler verbunden, so brauchte die Maschine nur für den mittleren Bedarf und nicht für den maximalen gebaut zu sein, da in den Zeiten

grossen Bedarfs der Sammler die Energie liefert, während in den Zeiten geringen Bedarfs der Sammler die Energie der Maschine aufnimmt und sie für den Bedarf bereit hält.

Ein solches Ergebnis würde durch die Einschaltung einer Voltaschen Kette erreicht werden, welche in beiderlei Sinne arbeiten kann, d. h. einerseits Strom hergeben, andererseits entgegengerichteten Strom durch eine umgekehrte chemische Reaktion aufspeichern kann. Diese Eigenschaft haben viele Ketten, z. B. die Daniellsche, in der durch einen umgekehrten Strom Zink ausgeschieden und Kupfer gelöst, also Kupfersulfat gebildet würde.

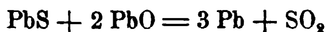
Bisher hat sich indessen allein der eben beschriebene Bleisammler als lebensfähig erwiesen, da er die Eigenschaft hat, nur ein einziges Metall zu enthalten. Dies ist durch den Umstand ermöglicht, dass das metallisch leitende Bleiperoxyd ein sehr starkes Oxydationsmittel ist, während das metallische Blei als (mässiges) Reduktionsmittel dient. Die Ketten nach dem Typus der Daniellschen, die zwei Metalle enthalten, können auf die Dauer nicht dagegen geschützt werden, dass nicht die Lösung des einen Metalls (Kupfer) zum anderen Metall (Zink) gelangt, wodurch statt des mittelbaren chemischen Vorganges, der den Strom liefert, der unmittelbare eintritt, der nur Wärme liefert, so dass die Kette nicht mehr arbeitet.

Ein Bleisammler besteht also aus zwei Bleiplatten in verdünnter Schwefelsäure, die mit Bleisulfat überzogen sind. Damit möglichst viel elektrische Energie von einem gegebenen Gewicht des Sammlers aufgenommen werden kann, sind die Platten porös hergestellt, so dass die Säure möglichst zu jedem Punkte Zutritt hat. Die Vereinigung dieser Forderung mit der möglichsten Dauerhaftigkeit der Platten stellt das eigentliche Problem des elektrischen Sammlers dar. Man löst es im allgemeinen in solcher Weise, dass man einen gitterförmigen Rahmen aus Blei mit Bleischwamm ausfüllt, der durch die elektrische Reduktion verschiedener Bleiverbindungen erhalten wird. Eine solche Bleischwammplatte wird dann mit einer zweiten verbunden, in welcher der Bleischwamm durch elektrische Oxydation in Bleiperoxyd verwandelt worden ist. Solche Platten werden z. B. hergestellt, indem man ein Gemenge von Bleioxyd und Schwefelsäure in Gestalt eines dicken Breies in die Bleigitter streicht, zwei solche Platten nach dem Erstarren des Breies in verdünnte Schwefelsäure hängt und einen Strom durch sie leitet. Dann wird auf der einen Seite das vorhandene Bleisulfat zu Metall reduziert, auf der anderen zu Peroxyd oxydiert. Die Beendigung der Umwandlung kann man daran erkennen, dass sich an der ersten Platte Wasserstoff, an der zweiten Sauerstoff entwickelt; gleichzeitig steigt die erforderliche Spannung des ladenden Stromes. Dann ist der Sammler oder Akkumulator geladen. Wenn nach Entnahme der Ladung der Sammler neu geladen werden muss, so hat man darauf zu achten, dass

man die frühere Peroxydplatte wieder für die gleiche Umwandlung benutzt, da anderenfalls die Platten zerstört werden.

Wie aus der S. 663 gegebenen Reaktionsgleichung hervorgeht, wird bei der Arbeit des Sammlers Schwefelsäure gebunden, die bei der Ladung wieder frei wird. Man hat daher im Gehalt der Schwefelsäure im Sammler ein Mass für den Ladezustand, und da mit dem Gehalt der Säure auch ihre Dichte sich ändert, so giebt ein in der Flüssigkeit schwimmendes Aräometer den Ladezustand leicht zu erkennen. Es ist dies von Wichtigkeit, da erfahrungsmässig ein längere Zeit im entladenen Zustande stehender Bleisammler schlechter wird, da das Bleisulfat in den Platten seine chemische Reaktionsfähigkeit zum Teil verliert.

Metallurgie des Bleis. Für die Gewinnung des Bleis kommt praktisch nur der Bleiglanz in Frage. Dieser wird zunächst geröstet, wodurch ein Teil des Schwefels als Schwefeldioxyd entweicht, ein anderer beim Röstgut verbleibt, indem das Bleisulfid in Bleisulfat übergeht. Das entstandene Gemenge von Bleioxyd, Bleisulfat und unverändertem Bleisulfid wird nun bei Luftabschluss zusammengeschmolzen, wobei folgende Reaktionen eintreten:



$$PbS + 2\,PbO = 3\,Pb + SO_2$$



$$PbS + PbSO_4 = 2\,Pb + 2\,SO_2.$$

In diesem besonderen Falle wirkt also das unveränderte Bleisulfid als Reduktionsmittel auf die entstandenen sauerstoffhaltigen Produkte und das Endergebnis ist metallisches Blei nebst Schwefeldioxyd.

Das gewonnene „Werkblei" ist meist silberhaltig und wird auf Silber weiter verarbeitet; die hierzu dienenden Vorgänge werden bei diesem Metalle erörtert werden.

Vierunddreissigstes Kapitel.

Quecksilber.

Allgemeines. In seinen chemischen Verhältnissen schliesst sich das Quecksilber am meisten dem Kupfer an, da es wie dieses zwei elementare Ionen, ein einwertiges und ein zweiwertiges, bildet, die auch in manchen Einzelheiten Ähnlichkeit aufweisen. Mit dem Cadmium teilt es die Neigung, wenig dissociierte Halogenverbindungen der zweiwertigen Reihe zu bilden.

Das metallische Quecksilber kommt frei in der Natur vor und hat durch seinen flüssigen Zustand bei mittleren Temperaturen von jeher die Aufmerksamkeit auf sich gezogen. In den älteren Zeiten der Chemie, als der experimentelle Begriff des chemischen Elementes noch nicht entwickelt war, galt Quecksilber als der Typus der metallischen Beschaffenheit; dies wurde dadurch ausgedrückt, dass man Quecksilber als Bestand-

teil aller Metalle ansah. Die damit im Zusammenhange stehenden Bestrebungen, Gold und Silber aus unedlen Metallen herzustellen, gingen meist zunächst darauf aus, das Quecksilber „fest", d. h. nichtflüchtig zu machen. Hierdurch und durch die etwa im 15. Jahrhundert erfolgte Entdeckung von den kräftigen medizinischen Wirkungen der Quecksilberpräparate ist die Chemie des Quecksilbers früher bekannt geworden, als die der meisten anderen Metalle.

Während der Entwickelung der neueren Periode der Chemie, am Ende des 18. Jahrhunderts, hat das Quecksilber wieder eine erhebliche Rolle gespielt. Einmal durch die chemischen Verhältnisse des Quecksilberoxyds; die Möglichkeit, das Metall durch Erhitzen an der Luft in sein Oxyd zu verwandeln, und die Trennung dieses in Metall und Sauerstoff durch stärkeres Erhitzen zu bewerkstelligen, ist von grösster Bedeutung für die richtige Auffassung der Oxydationserscheinungen gewesen (S. 40). Andererseits hat die Einführung der Quecksilberwanne für die Untersuchung der Gase alsbald zur Entdeckung einer Reihe bis dahin nicht bekannt gewesener Stoffe geführt (S. 186).

Bis auf den heutigen Tag hat das Quecksilber seine Bedeutung für die wissenschaftliche Arbeit nicht verloren. Seine flüssige Beschaffenheit, ziemlich grosse chemische Widerstandsfähigkeit, bedeutende Dichte u. s. w. sichern ihm einen unaufhörlichen Gebrauch für physikalisch-chemische Apparate, von denen als die wichtigsten nur Thermometer und Barometer genannt werden mögen. Da es als flüssiges Metall nicht den Verschiedenheiten unterworfen ist, welche die festen Metalle infolge der Bearbeitung aufweisen, dient es als Normalmetall bei elektrochemischen Apparaten, und so liessen sich noch viele andere wissenschaftliche Anwendungen nennen.

Metallisches Quecksilber hat die Dichte 13·595 bei 0°. Seine Ausdehnung durch die Wärme ist der der Gase bis etwa zum Siedepunkte des Wassers so nahe proportional, dass das Quecksilberthermometer mit dem Gasthermometer in diesem Gebiete gut übereinstimmt. Bei —39·4° erstarrt das Quecksilber zu einem silberähnlichen festen Metall; dabei zeigt es leicht bedeutende Überkaltungserscheinungen (S. 122). Bei 358° siedet das Quecksilber unter dem Druck der Atmosphäre; da bei vielen Messungen auch der Dampfdruck des Quecksilbers bei niedrigeren Temperaturen in Frage kommt, ist nachstehend eine Tabelle darüber mitgeteilt.

0°	0·00002 cm	150°	0·29 cm
20	0·00013	200	1·82
40	0·0007	250	7·58
60	0·0028	300	24·2
80	0·0093	350	66·3
100	0·0280		

Hieraus sieht man, dass bis zu 100° der Dampfdruck klein, unterhalb eines Millimeters bleibt.

An der Luft verhält sich Quecksilber im allgemeinen als ein „edles" Metall, d. h. es oxydiert sich nicht freiwillig. Dies ist indessen nicht in aller Strenge der Fall, denn wenn es längere Zeit bei etwa 300° erhalten wird, so bedeckt es sich langsam mit roten Krystallen von Quecksilberoxyd. Wasser, das mit Quecksilber in Berührung steht, nimmt giftige Eigenschaften an. Ob diese von der Auflösung einer Spur entstandenen Oxyds, oder von einer Lösung des Metalls in Wasser herrühren, ist noch nicht ausgemacht[1]).

Das Verbindungsgewicht des Quecksilbers ist durch die Analyse des Oxyds und Sulfids zu Hg = 200·3 festgestellt worden. Die Dampfdichte ergiebt das Normalgewicht 200; beide sind also gleich. Quecksilber war wegen seines niedrigen Siedepunktes das erste Metall, bei welchem diese bemerkenswerte Beziehung festgestellt worden ist (S. 479).

Reines Quecksilber benetzt das Glas nicht; enthält es dagegen fremde Metalle aufgelöst, so bedeckt es sich mit einer dünnen Oxydhaut, welche bewirkt, dass es nicht mehr in runden Tropfen über das Glas und andere Flächen fliesst, sondern „einen Schwanz zieht". Dies ist ein sehr empfindliches Kennzeichen für die Reinheit des Metalls.

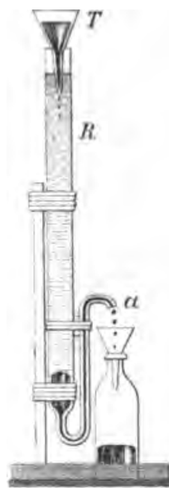


Fig. 116.

*Um Quecksilber zu reinigen, eine Aufgabe, die im Laboratorium beständig vorkommt, schüttelt man es mit verdünnter Schwefelsäure, der man von Zeit zu Zeit einige Tropfen einer Lösung von Kaliumbichromat zusetzt, wäscht es dann mit vielem Wasser und erhitzt es ein wenig, um es zu trocknen. Auf solche Weise kann man starke Verunreinigungen schnell beseitigen. Ziemlich reines Metall lässt man durch den Apparat Fig. 116, der mit verdünnter saurer Mercuronitratlösung (s. u.) gefüllt ist, in feinen Tröpfchen fliessen. Diese Methoden beruhen darauf, dass die benutzten Oxydationsmittel die verunreinigenden Metalle eher oxydieren, als das Quecksilber; damit der Zweck erreicht wird, ist feine Verteilung notwendig.

Quecksilberionen. Das Quecksilber bildet zwei elementare Ionen, Mercuroion $Hg^{\cdot}$ und Mercuriion $Hg^{\cdot\cdot}$. Ersteres schliesst sich in seinen

[1]) Dass sich metallisches Quecksilber als solches in Wasser lösen kann, darf als unzweifelhaft angesehen werden. Denn alle Gase lösen sich in Wasser; da Quecksilber auch bei Zimmertemperatur einen merklichen, wenn auch kleinen Dampfdruck hat, so muss sein Dampf auch in Wasser löslich sein. Zwischen einer Lösung von flüssigem und einer von dampfförmigem Quecksilber besteht aber kein Unterschied, da es bei einer Lösung nur auf ihren thatsächlichen Zustand und nicht auf die früheren Zustände ihrer Bestandteile ankommt.

Eigenschaften dem Cuproion und dem Silberion an, letzteres zeigt keine näheren Beziehungen zu anderen Metallen. Mercuroion tritt in konzentrierteren Lösungen vielleicht als zweiwertiges Doppelion von der Formel $Hg_2^{\cdot\cdot}$, in sehr verdünnten als einwertiges $Hg^{\cdot}$ auf; der Einfachheit wegen und bis die entsprechenden Verhältnisse bei den anderen einwertigen Ionen der Schwermetalle klargelegt sind, soll die einfache Schreibweise benutzt werden, zumal sie mit keiner hier zu behandelnden experimentellen Thatsache in Widerspruch steht.

Mercuroion bildet sich, wenn man Salze des Quecksilbers herstellt, und dabei einen Überschuss von metallischem Quecksilber hat. Das bequemste Lösungsmittel für Quecksilber ist verdünnte Salpetersäure; unter Entwickelung von Stickoxyd (S. 330) bildet sich Mercuronitrat, falls man zu grosse Konzentration der Salpetersäure und die Anwendung einer höheren Temperatur vermeidet. Hat sich Mercurinitrat durch die eben angegebenen Ursachen gebildet, so genügt ein längeres Hinstellen der Lösung mit überschüssigem Quecksilber, um es wieder in Mercurosalz zu verwandeln. Es erfolgt dann die fast vollständige Reaktion $Hg^{\cdot\cdot} + Hg = 2 Hg^{\cdot}$.

Bei Abwesenheit von metallischem Quecksilber wird dagegen Mercuroion leicht zu Mercuriion oxydiert.

Die Lösungen beider Ionen lassen sich dem Ansehen nach nicht unterscheiden, da beide farblos sind. Dagegen sind ihre Verbindungen mit gleichen Anionen häufig von sehr verschiedener Löslichkeit, und darauf lässt sich ihre Unterscheidung begründen.

Höheren und niederen Organismen gegenüber sind beide Ionen heftige Gifte. Da aber Mercuroion mit dem überall im Organismus vorhandenen Chlorion eine sehr schwer lösliche Verbindung bildet, durch welche ihre Konzentration und damit ihre Wirkung auf ungemein kleine Werte gebracht wird, so erfolgen thatsächlich die Quecksilbervergiftungen so gut wie ausschliesslich mittels Mercuriion.

Mercuroverbindungen. Aus den Lösungen der Mercurosalze wird durch Basen schwarzes Mercurooxyd oder Quecksilberoxydul, Hg_2O, gefällt. Das Mercurohydroxyd, dessen Entstehung man erwarten sollte, ist so unbeständig, dass man es nicht sicher hat nachweisen können; es geht anscheinend unmittelbar nach seiner Bildung in sein Anhydrid über. Quecksilberoxydul ist ein schwarzes, unbeständiges Pulver, das beim längeren Aufbewahren, schnell im Sonnenlichte sich in Quecksilberoxyd und metallisches Quecksilber verwandelt: $Hg_2O = HgO + Hg$.

Die basischen Eigenschaften dieses Oxyds sind nur schwach entwickelt, denn die Mercurosalze unterliegen, soweit sie in Wasser löslich sind, der Hydrolyse unter Bildung von Niederschlägen aus schwerlöslichen basischen Salzen. Um klare Lösungen zu erhalten, muss man den Lösungen einen Überschuss freier Säure zufügen.

Dies gilt beispielsweise vom Mercuronitrat, $HgNO_3$, das man durch Auflösen von Quecksilber in verdünnter Salpetersäure leicht gewinnt. Aus der überschüssige Säure enthaltenden Lösung krystallisiert das Salz

in der Kälte heraus; versucht man aber, es wieder in Wasser zu lösen, so scheidet sich ein weisser Niederschlag von basischem Nitrat ab, der um so reichlicher ist, je mehr Wasser man im Verhältnis zum Salz genommen hat. Durch Zusatz von Salpetersäure kann man die Lösung wieder klären, und es besteht eine gewisse, mit der Temperatur veränderliche Konzentration der freien Salpetersäure, bei welcher keine Zersetzung des Salzes mehr stattfindet.

Mercurosulfat, Hg_2SO_4, ist ein in Wasser sehr schwer lösliches Salz, welches entsteht, wenn man Quecksilber mit konzentrierter Schwefelsäure erwärmt. Die Hälfte der Schwefelsäure wirkt dann als Oxydationsmittel und geht in Schwefeldioxyd und Wasser über; die andere Hälfte der Säure ergiebt Mercurosulfat, das sich als ein weisses, grobkrystallinisches Pulver abscheidet. Entfernt man durch Auswaschen mit Wasser die überschüssige Schwefelsäure, so beginnt, nachdem die Hauptmenge der Säure weggewaschen ist, die Hydrolyse und das Salz färbt sich dunkel.

Man benutzt das Mercurosulfat als Ausgangsstoff für die Darstellung anderer Quecksilberverbindungen und zur Herstellung elektrischer Normalelemente.

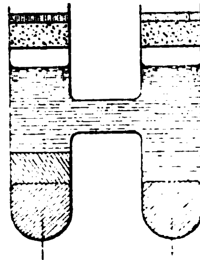


Fig. 117.

* Solche Normalelemente dienen dazu, einen bestimmten Wert der elektrischen Spannung für Messzwecke stets zur Verfügung zu haben. Das gebräuchlichste dieser Elemente ist in Fig. 117 dargestellt. Es enthält in einem Schenkel Quecksilber, das mit Mercurosulfat überdeckt ist, im anderen ein zwölfprozentiges Gemisch von Cadmium mit Quecksilber; der übrige Raum ist mit einer gesättigten Lösung von Cadmiumsulfat gefüllt, der etwas krystallisiertes Cadmiumsulfat beigefügt ist. Die Spannung eines solchen Elements beträgt 1·0186 Volt; sie wird bei Anwendung einigermassen reiner Stoffe immer auf ein Zehntausendstel ihres Wertes gleich erhalten und ändert sich nur wenig mit der Temperatur.

Mercurochlorid oder Quecksilberchlorür, HgCl, ist ein weisses, in Wasser äusserst schwer lösliches Salz, das unter dem Namen Calomel seit langer Zeit in der Medizin verwendet wird. Wegen seiner geringen Löslichkeit geht es nur langsam in den Organismus über und zeigt daher entsprechend milde Wirkungen; hierauf beruht seine medizinische Verwendbarkeit.

Man erhält Calomel, wenn man ein lösliches Mercurosalz mit Chlorion zusammenbringt; so werden Mercurosalze nicht nur durch Lösungen neutraler Chloride, sondern ebenso vollständig durch Salzsäure gefällt. Umgekehrt üben Säuren keine merkliche lösende Wirkung auf Calomel aus. Dies Verhalten lässt sich voraussehen, denn die Löslichkeit von schwerlöslichen Salzen in Säuren beruht ja darauf, dass ihre Anionen mit dem Wasserstoff der zugefügten Säure nichtdissociierte Verbindungen zu bilden vermögen, so dass die Konzentration des Anions vermindert und

dadurch das Löslichkeitsprodukt unterschritten wird. Im vorliegenden Falle kann dies nicht eintreten, da das Anion des Calomels, Chlorion, das einer der stärksten Säuren ist, also auch beim Hinzufügen von Wasserstoffion nicht in erheblichem Betrage in den nichtdissociierten Zustand übergeführt wird. Dadurch bleibt auch beim Zufügen einer starken Säure das Löslichkeitsprodukt einer Calomellösung wesentlich unverändert und es geht nicht mehr in Lösung.

Behandelt man Calomel mit einer konzentrierten Lösung von Chlornatrium oder Salzsäure, so geht indessen eine ziemlich merkliche Menge davon in Lösung; gleichzeitig scheidet sich etwas Quecksilber ab. Diese Reaktion wird bei Gelegenheit der Jodverbindung, bei der sie sehr viel deutlicher auftritt, erklärt werden.

Auch Mercurosulfat verwandelt sich beim Übergiessen mit Chlornatrium- oder Chlorwasserstofflösung in Calomel, weil letzteres bei weitem schwerer löslich ist, gewöhnlich wird dieses aber aus dem Sulfat durch Sublimieren mit Kochsalz hergestellt, wobei man das Calomel in Gestalt halbdurchsichtiger, diamantglänzender (wegen des hohen Brechungskoëffizienten) krystallinischer Massen erhält. Da gewöhnlich sich mehr oder weniger Mercurichlorid beigemischt befindet, so muss das sublimierte Calomel für den medizinischen Gebrauch vorher sorgfältig mit Wasser ausgezogen werden, um das in Wasser lösliche, sehr giftige Mercurichlorid zu entfernen.

* Calomel verdampft leicht, und es ist daher bereits früh seine Dampfdichte bestimmt worden. Diese ergiebt das Normalgewicht 235, der einfachen Formel HgCl entsprechend. Mit einer früher bevorzugten Annahme, nach welcher die verschiedenen Elemente nur eine bestimmte unveränderliche Wertigkeit besitzen sollten, stand dies Ergebnis im Widerspruch, da man das Quecksilber als konstant zweiwertig ansah; die doppelte Formel Hg_2Cl_2 hätte sich dagegen mit der Zweiwertigkeit des Quecksilbers gemäss der Formulierung ClHg—HgCl vereinigen lassen. Es hat daher eine lebhafte Erörterung darüber stattgefunden, ob der Dampf des Calomels einheitlich oder nach der Gleichung $Hg_2Cl_2 = HgCl_2 + Hg$ in Quecksilberchlorid und Quecksilber zerfallen ist. Eine zahlenmässige Entscheidung der Frage ist in unzweideutiger Weise bisher noch nicht erzielt.

Dem Calomel ist das Bromür und das Jodür ähnlich. Letzteres ist ein grünliches Pulver, das man am einfachsten durch Verreiben von Jod und Quecksilber im Verhältnis der Verbindungsgewichte erhält, und das äusserst leicht in das Jodid und freies Quecksilber zerfällt.

Mercurisalze erhält man aus den Mercuroverbindungen, wenn man sie oxydierenden Einflüssen unterwirft. So entsteht bei der Lösung des Quecksilbers in konzentrierterer und warmer Salpetersäure Mercurinitrat, $Hg(NO_3)_2$, das aus der eingedampften Lösung in farblosen Krystallen erhalten werden kann. Ebenso geht das Mercurosulfat beim Erhitzen mit einem Überschuss von Schwefelsäure unter erneuter Ent-

wickelung von Schwefeldioxyd in das Mercurisalz über: $Hg_2SO_4 + H_2SO_4 = 2HgSO_4 + SO_2 + H_2O$.

Die Mercurisalze zeigen die Eigenschaft der Hydrolyse in noch weit höherem Grade, als die der Mercuroreihe. Da hier die basischen Salze durch eine gelbe Färbung ausgezeichnet sind, so kann man das Eintreten der Zersetzung leicht erkennen. Wenn trotzdem eine Anzahl von Salzen des Mercuritypus bekannt sind, welche sich in Wasser ohne Anzeichen der Zersetzung auflösen lassen, so liegt dies an besonderen Verhältnissen, die alsbald besprochen werden sollen.

Aus den Mercurisalzen gewinnt man durch lösliche Basen das Mercurioxyd oder Quecksilberoxyd, HgO. Das Hydroxyd ist nicht bekannt, man kann also wieder annehmen, dass es zwar zuerst entsteht, aber alsbald in sein Anhydrid übergeht.

Quecksilberoxyd ist ein gelbes bis rotes Pulver, dessen Farbe von dem Betrage seiner Zerteilung abhängt. Fällt man es kalt aus den Salzlösungen, so sieht es gelb aus; schon die Fällung in der Hitze lässt einen gelbroten Niederschlag entstehen. Als ein rotes krystallinisches Pulver gewinnt man es durch mässiges Erhitzen von Mercuro- oder Mercurinitrat; unter Entweichen von Stickstoffperoxyd und Sauerstoff (vgl. S. 657) bleibt Quecksilberoxyd zurück, und man kann leicht die Zersetzung vollständig machen, ohne dass die Temperatur erreicht wird, bei welcher das Oxyd in Metall und Sauerstoff zerfällt.

Wie schon mehrfach erwähnt, entsteht Quecksilberoxyd auch unmittelbar aus Quecksilber und Sauerstoff, wenn man beide bei etwa 300° aufeinander wirken lässt. Doch ist die Reaktion sehr langsam. Es stellt sich dabei ein von der Temperatur abhängiger Gleichgewichtszustand zwischen Quecksilber, Sauerstoff und Quecksilberoxyd heraus, und je nach der Temperatur und dem Druck des Sauerstoffs kann man die Reaktion im einen oder anderen Sinne verlaufen lassen.

Die Darstellung des Mercurinitrats ist bereits angegeben worden. Das aus dem Salze durch Wasser abgeschiedene basische Nitrat hat die Zusammensetzung $Hg_3(NO_3)_2(OH)_4$. Es löst sich leicht in Salzsäure zu einer klaren Lösung auf.

Dasselbe gilt für das Mercurisulfat, $HgSO_4$. Das basische Salz, das als ein krystallinischer gelber Niederschlag bei der Behandlung des neutralen mit Wasser erhalten wird, hat eine entsprechende Zusammensetzung $Hg_3SO_4(OH)_4$ und findet als „mineralischer Turpeth" medizinische Anwendung.

In auffallendem Gegensatze zu diesem Verhalten der Mercurisalze von Sauerstoffsäuren steht das der Halogenverbindungen. Sie lösen sich ohne merkliche Hydrolyse in Wasser auf, soweit sie löslich sind, und zeigen nichts von der leichten Zersetzlichkeit jener.

Die Erklärung ergiebt sich, wenn man die elektrische Leitfähigkeit der Lösungen dieser Stoffe bestimmt. Sie erweist sich als sehr gering und daraus folgt, dass wir es hier mit Salzen zu thun haben, die im

Gegensatz zu der überwiegenden Mehrzahl dieser Stoffe nicht erheblich in ihre Ionen zerfallen; sie können daher die Ionenreaktionen nur in sehr beschränktem Masse zeigen.

Verhältnismässig am meisten dissociiert ist das Chlorid, $HgCl_2$. Auch diese Chlorverbindung des Quecksilbers ist sehr lange bekannt; sie führt von ihren sehr giftigen Eigenschaften und ihrer Darstellungsweise (durch Sublimation von Mercurisalzen, insbesondere des Sulfats mit Kochsalz) den Namen Ätzsublimat, wohl auch kurzweg Sublimat.

Quecksilberchlorid ist ein farbloses, krystallinisches Salz, das in Wasser mässig löslich ist, eine bedeutende Dichte (7·2) hat und dessen Lösungen sich höheren wie niederen Organismen gegenüber als ein sehr heftiges Gift erweisen. Es findet daher in sehr ausgedehntem Masse in der Medizin als Desinfektionsmittel, d. h. zur Tötung der Sporen schädlicher Spaltpilze u. dergl. Anwendung, die nur dadurch beschränkt ist, dass es auch für den menschlichen Organismus ein heftiges Gift ist. Kleine Mengen üben eine spezifische medizinische Wirkung aus.

Bei 265° schmilzt und bei 307° siedet Quecksilberchlorid, so dass es sich leicht verflüchtigen und dadurch reinigen lässt. Seine Dampfdichte ergiebt das Normalgewicht 271, entsprechend der Formel $HgCl_2$.

* Die Lösungen des Quecksilberchlorids werden ziemlich leicht zu Calomel reduziert. Besonders interessant ist unter diesen Reduktionen die durch Oxalsäure (S. 419), da sie mit messbarer Geschwindigkeit nur im Licht erfolgt, in der Dunkelheit dagegen praktisch stillsteht. Man hat diese Reaktion daher als ein Mittel zur Messung der chemischen Wirkung des Lichtes oder als chemisches Photometer benutzt; sie wird durch die Gleichung $2\,HgCl_2 + C_2O_4H_2 = 2\,HgCl + 2\,CO_2 + 2\,HCl$ dargestellt. Es entsteht also Kohlendioxyd und Salzsäure dabei; um letztere unschädlich zu machen, bedient man sich an Stelle der freien Oxalsäure eines ihrer Salze, z. B. des Ammoniumoxalats. Doch sind die Angaben dieses Photometers gleichfalls nur individuell (S. 593).

Durch lösliche starke Basen wird aus den Lösungen Quecksilberoxyd gefällt, doch ergiebt sich bei der quantitativen Untersuchung, dass niemals soviel Oxyd gefällt wird, als der Menge der Base entspricht, sondern weniger. Umgekehrt löst sich Quecksilberoxyd in den Lösungen anderer Chloride auf und es entstehen stark basisch reagierende Flüssigkeiten. Dies rührt daher, dass die Lösung des Quecksilberchlorids nur sehr wenig Mercuriion enthält. Setzt man eine Base, d. h. Hydroxylion hinzu, so muss erst eine bestimmte, endliche Konzentration des letzteren vorhanden sein, bevor das Löslichkeitsprodukt des Quecksilberoxyds erreicht und dies gefällt wird. Umgekehrt verwandelt sich, wenn man in eine wässerige Lösung von Quecksilberoxyd (in der man Mercuriion und Hydroxylion annehmen muss) Chlorion zufügt, der grössere Teil des vorhandenen Mercuriions in nichtzerfallenes Quecksilberchlorid, und es muss mehr Quecksilberoxyd in Lösung gehen, um das Löslichkeitsprodukt wieder herzustellen. Dies wiederholt sich, und wird schliesslich das

Gleichgewicht erreicht, so ist in der Lösung eine nachweisbare Menge Hydroxylion aus dem Quecksilberoxyd anwesend.

Gegen konzentrierte Schwefelsäure ist Quecksilberchlorid äusserst beständig und es erfolgt auch beim Erhitzen keine Spur von Chlorwasserstoffentwickelung. Ebensowenig wirkt konzentrierte Salpetersäure ein, die sonst alle salzartigen Chloride unter Entwickelung von Chlor oder Nitrosylchlorid (S. 343) angreift. Beide Thatsachen rühren gleichfalls von der sehr geringen elektrolytischen Dissociation des Sublimats her.

Mit den Alkalichloriden krystallisiert das Quecksilberchlorid zu Verbindungen zusammen, die zwischen den gewöhnlichen Doppelsalzen, deren Bestandteile in der Lösung nebeneinander bestehen, und den komplexen Salzen, deren Ionen sich durch das Zusammentreten des einen Salzes mit einem Ion des anderen bilden, mitten inne zu stehen scheinen. Das heisst, ein Teil der Salze besteht in der Lösung nebeneinander, ein anderer Teil ist zu den erwähnten komplexen Verbindungen zusammengetreten, und die Mengenverhältnisse zwischen beiden sind von der Temperatur und der Konzentration abhängig.

* Eine solche Auffassung gilt streng genommen für alle Doppelsalze und komplexen Salze, und beide unterscheiden sich nur dadurch, dass der eine oder der andere Fall stark vorwiegt. Bei den oben genannten Quecksilberverbindungen liegt anscheinend der sonst nicht häufige Fall vor, dass beide Anteile in annähernd gleichem Betrage vorhanden sind.

Die komplexen Salze, die man hier annehmen kann, sind die Alkalisalze von Quecksilberchloranionen $HgCl_3{}'$ und $HgCl_4{}''$. Aus den Lösungen der gemischten Einzelsalze gewinnt man je nach der Konzentration und Temperatur Verbindungen des einen oder anderen Typus, z. B. $KHgCl_3$ und K_2HgCl_4, und muss daher beide als nebeneinander in der Lösung bestehend ansehen. Gelangt durch einen Umstand eine oder die andere dieser Verbindungen zur Ausscheidung, so wird das Gleichgewicht in der Lösung gestört; sie bildet sich auf Kosten der vorhandenen Stoffe neu und so fort. Eine genauere Untersuchung der Gleichgewichtsverhältnisse steht noch aus.

* Diese Verhältnisse sind von Bedeutung für die Anwendung des Ätzsublimats zu Desinfektionszwecken. Es hat sich ergeben, dass die Giftwirkung der Quecksilbersalze der Konzentration des vorhandenen Mercuriions proportional ist. Durch den Zusatz von Alkalichloriden wird nun die Konzentration der Mercuriionen jedenfalls vermindert, sei es durch die Bildung der eben erwähnten komplexen Ionen, sei es durch die Verminderung der Dissociation infolge der Massenwirkung des Chlorions. Der vielfach angewendete Zusatz von Chlornatrium zum Sublimat verursacht also stets eine Verkleinerung der Giftwirkung bei gleichem Gehalt an Quecksilber gegenüber einer reinen Sublimatlösung, und man muss sich gegebenenfalls dieses Einflusses bewusst sein, um nicht Fehler in der Bemessung der desinfizierenden Kraft einer gegebenen Lösung zu machen.

Die Bildung der entsprechenden Quecksilberchlorwasserstoffsäure lässt sich erkennen, wenn man Quecksilberchlorid mit konzentrierter Salzsäure behandelt. Es lösen sich dann bedeutende Mengen davon unter auffallender Wärmeentwickelung auf und die Lösung raucht nicht mehr, enthält also viel weniger freien Chlorwasserstoff. Beim Abkühlen gesteht die Masse zu Krystallen von der Zusammensetzung $HHgCl_3$.

Mit Quecksilberoxyd tritt Quecksilberchlorid zu Verbindungen, Oxychloriden, zusammen, die die allgemeine Formel $m\,HgCl_2 . n\,HgO$ haben, wo m:n von 6:1 bis 1:2 wechseln kann. Man erhält die verschiedenen Verbindungen, wenn man wechselnde Mengen von Oxyd mit mehr oder weniger konzentrierten Lösungen des Chlorids bei verschiedenen Temperaturen behandelt. Die oxydreicheren Verbindungen sind rot, braun bis schwarz, einzelne auch violett, die chloridreicheren heller bis blassgelb. Während die letzteren an Wasser Chlorid abgeben, thun es die ersteren nur in sehr geringem Masse, so dass eine wässerige Quecksilberchloridlösung durch Schütteln mit Quecksilberoxyd fast alles Chlorid verliert Diese Reaktion wird bei der Gewinnung der unterchlorigen Säure aus Chlorwasser mit Quecksilberoxyd verwertet.

Quecksilberbromid, $HgBr_2$, ist ein weisses, recht wenig lösliches Salz, das dem Chlorid sehr ähnlich sieht und leicht aus den Elementen erhalten werden kann. Auch in allen seinen chemischen Verhältnissen schliesst es sich dem Chlorid so nahe an, dass die vorstehende Beschreibung fast wörtlich wiederholt werden könnte. Seine elektrolytische Dissociation ist noch geringer, als die des Chlorids, seine Neigung zur Bildung komplexer Verbindungen grösser.

Quecksilberjodid, HgJ_2, ist ein roter Stoff, der nur wenig (1:120) in Wasser löslich ist, sich aber leicht in Weingeist löst und beim Verdunsten in roten quadratischen Krystallen anschiesst. Man erhält ihn am einfachsten durch Zusammenreiben von Quecksilber und Jod im Verhältnis 4:5 Gewichtsteilen.

Erwärmt man den Stoff, so wird er oberhalb 126° gelb, indem er eine andere Krystallform annimmt; beim Aufbewahren in der Kälte geht er wieder in die rote Form über. Wir haben es also mit einem enantiotropen Stoffe zu thun, und 126° ist die Übergangstemperatur, welche die beiden Beständigkeitsgebiete voneinander trennt (S. 261).

*Lässt man indessen festes Quecksilberjodid auf irgend eine Weise bei niedriger Temperatur entstehen, so tritt zuerst immer die gelbe Form auf. Es ist dies eines der auffallendsten Beispiele für die oft erwähnte Regel, dass die unbeständigen Formen zuerst erscheinen. Man kann dies leicht beobachten, wenn man Quecksilberchlorid mit Jodkaliumlösung fällt; zuerst entsteht ein hellgelber Niederschlag, der sich in wenigen Augenblicken in einen roten verwandelt. Andauernder ist die gelbe Form, wenn man sie durch Fällung einer weingeistigen Lösung des Salzes mit Wasser herstellt; infolge ihrer feinen Zerteilung ist sie sehr hellgelb, fast weiss. Die Umwandlung in die beständige rote Form wird

durch das Licht sehr beschleunigt; das Gefäss mit dem hellgelben Niederschlage rötet sich, wenn es dem Sonnenlichte ausgesetzt wird, in wenigen Augenblicken an der dem Lichte zugewendeten Seite.

* Auch beim Verdampfen des roten Salzes verdichtet sich der Dampf an kälteren Stellen immer erst in der gelben Form. Dies geschieht in gleicher Weise, ob man den Dampf aus rotem oder gelbem Salz erzeugt, zum Zeichen, dass dieser Unterschied der festen Formen im Dampfe nicht mehr vorhanden ist.

Quecksilberjodid ist eine sehr beständige Verbindung, die von den verdünnten Lösungen der gewöhnlichen Reagentien kaum angegriffen wird. Dies rührt daher, dass es noch viel weniger als Quecksilberchlorid in seine Ionen zerfallen ist. Umgekehrt bildet es sich äusserst leicht aus seinen Bestandteilen.

Mit den Jodverbindungen der anderen Metalle bildet Quecksilberjodid sehr beständige komplexe Verbindungen, welche weiter unten abgehandelt werden.

In auffallendem Gegensatze zu der grossen Beständigkeit des Chlor-, Brom- und Jodquecksilbers steht das Verhalten des Quecksilberfluorids. In überschüssiger Flusssäure löst sich Quecksilberoxyd zwar auf; die Lösung lässt aber schon beim Verdünnen mit Wasser ein basisches Salz von gelber Farbe fallen, und wenn dieses mit weiteren Wassermengen behandelt wird, so hinterbleibt reines Quecksilberoxyd, frei von Fluorverbindungen. Dies ist ein Verhalten, wie es den Sauerstoffsalzen des Quecksilbers eigen ist, und zeigt die bedeutende Abweichung des Fluors von anderen Halogenen (S. 246).

Quecksilbersulfid. Während eine dem Quecksilberoxydul entsprechende Schwefelverbindung nicht bekannt ist, ist die Verbindung HgS, die dem Oxyd entspricht, ein sehr beständiger Stoff, welcher leicht entsteht, natürlich vorkommt und seit langer Zeit bekannt ist.

* Fällt man die Lösung eines Mercurosalzes mit Schwefelwasserstoff, so entsteht gleichfalls ein schwarzer Niederschlag; dieser verhält sich aber bei eingehender Untersuchung wie ein Gemenge von Quecksilbersulfid und metallischem Quecksilber. Man kann annehmen, dass das primär entstehende Mercurosulfid in diese beiden Stoffe zerfällt: $Hg_2S = HgS + Hg$.

Quecksilbersulfid wird in Gestalt eines schwarzen Pulvers erhalten, wenn man die beiden Bestandteile miteinander durch Zusammenreiben vermischt. Ebenso erhält man es durch Fällung von Mercuriverbindungen mit Schwefelwasserstoff. Ob die Lösung neutral oder sauer reagiert, ist dabei gleichgültig, da das Schwefelquecksilber äusserst schwerlöslich ist und seine Fällung daher durch Säuren nicht messbar beeinflusst wird. Von anderen Schwefelmetallen unterscheidet es sich dadurch, dass es nicht die geringste Neigung zeigt, sich an der Luft zu oxydieren; es ist eine weit beständigere Verbindung, als das Mercurisulfat, welches durch die Oxydation entstehen könnte.

In der Natur kommt Quecksilbersulfid in verhältnismässig grossen Mengen vor; es bildet das wichtigste Quecksilbererz und heisst Zinnober. Der reine Zinnober krystallisiert hexagonal in rotgrauen, metallglänzenden Massen, die beim Zerreiben ein schön rotes Pulver geben. Es ist eine andere Form des Schwefelquecksilbers; das schwarze Produkt kann man als amorph auffassen.

Wie sich schon aus dem Erstentstehen der schwarzen Form bei der Bildung des Schwefelquecksilbers entnehmen lässt, ist diese die unbeständigere und die rote krystallinische Form die beständigere. Dies ergiebt sich aus dem freiwilligen Übergange der ersten Form in die zweite. Übergiesst man das schwarze Schwefelquecksilber mit einer Lösung eines Alkalisulfids (in welchem Schwefelquecksilber etwas löslich ist), so bilden sich nach einiger Zeit rote Stellen in dem schwarzen Pulver, die sich immer weiter ausdehnen, bis die ganze Masse rot geworden, d. h. in die krystallinische Form verwandelt ist.

* Das schwarze Schwefelquecksilber muss als die weniger beständige Form in allen Lösungsmitteln löslicher sein, als das rote. Wenn sich also die Flüssigkeit in Bezug auf die schwarze Form gesättigt hat, so ist sie in Bezug auf die weniger lösliche rote übersättigt, und ist irgendwo etwas von der roten Form vorhanden oder entstanden, so muss sich dort weiteres rotes Sulfid ausscheiden. Dadurch wird die Lösung ungesättigt in Bezug auf die schwarze Form, sie löst von dieser einen weiteren Teil auf, und so wiederholt sich die Fällung und Lösung, bis die unbeständige Form vollständig verschwunden ist. Derartige Umwandlungen werden also durch Lösungsmittel im allgemeinen beschleunigt, da diese die Vermittelung übernehmen, während sonst nur die in unmittelbarer Berührung stehenden Mengen der beiden Formen sich beeinflussen können.

Zinnober dient wegen seiner schönen Färbung als Malerfarbe, ist indessen nicht sehr lichtbeständig. In verdünnten Säuren sind beide Formen des Schwefelquecksilbers nicht merklich löslich, auch Salpetersäure ist ohne Einwirkung auf sie. In Königswasser oder anderen freies Chlor entwickelnden Reagentien lösen sie sich dagegen auf. Dies Verhalten beruht auf der geringen Beständigkeit der Sauerstoffsalze des Quecksilbers und der grossen ihrer Halogenverbindungen. Man bedient sich desselben zur analytischen Trennung des Quecksilbers von anderen Metallen, deren Schwefelverbindungen in verdünnten Säuren unlöslich sind, denn alle anderen Sulfide dieser Gruppe werden von Salpetersäure angegriffen.

* In konzentrierten Lösungen der Alkalisulfide löst sich Schwefelquecksilber reichlich auf; beim Verdünnen fällt es in der schwarzen Form wieder nahezu vollständig aus. Die Erscheinung beruht auf der Bildung eines Thiosalzes, d. h. einer salzartigen Verbindung, in welcher Schwefel an Stelle von Sauerstoff steht (vgl. S. 421). In solcher Beziehung bildet Quecksilber einen Übergang zu den Metallen der nächsten

Gruppe, in welcher dies Verhalten allgemein ist und deren entsprechende Verbindungen auch bei grosser Verdünnung bestehen bleiben. Dort werden auch die neuen chemischen Verhältnisse, die hier auftreten, eingehender erörtert werden.

Beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in Mercurisalzlösungen fallen zuerst weisse Niederschläge, die bei weiterer Einwirkung des Schwefelwasserstoffs gelb, rot und endlich schwarz werden. Es sind dies Verbindungen von Quecksilbersulfid mit den vorhandenen Mercurisalzen in wechselnden Verhältnissen, die durch Schwefelwasserstoff zersetzt und in reines Sulfid übergeführt werden. Das Verhalten ist sehr charakteristisch und kann zur unmittelbaren Erkennung des Quecksilbers bei der Schwefelwasserstofffällung dienen.

In der Natur kommt Quecksilbersulfid teils schön krystallisiert als Zinnober vor, teils mit anderen Stoffen gemengt als Quecksilberlebererz. Aus beiden wird metallisches Quecksilber durch einfaches Rösten gewonnen; der Schwefel geht dabei in Schwefeldioxyd über, während das Quecksilber als Metall verdampft; durch die Verdichtung der Dämpfe gewinnt man rohes Quecksilber, welches man durch Leder presst und so mechanisch reinigt.

Quecksilbercyanid, $Hg(CN)_2$, ist ein farbloses Salz, das in Wasser ziemlich leicht löslich ist, aber weder die Reaktionen des Cyanions noch die des Mercuriions zeigt. Der hieraus zu ziehende Schluss, dass es nicht elektrolytisch dissociiert ist, wird dadurch bestätigt, dass seine wässerige Lösung nicht den elektrischen Strom leitet und dass die Erniedrigung des Gefrierpunkts dieser Lösungen das ganze Normalgewicht 252 ergiebt, also gleichfalls die Abwesenheit einer jeden Spaltung erkennen lässt.

Die verschwindend kleine Dissociation bewirkt, dass sich die Verbindung überall bildet, wo die Ionen Cyan und Quecksilber, wenn auch in sehr geringer Konzentration, zusammentreffen. So wird z. B. Berlinerblau (S. 589) durch Kochen mit Wasser und Quecksilberoxyd alsbald zersetzt, indem sich Quecksilbercyanid auflöst und Eisenoxyd abscheidet. Man bedient sich auch dieser Reaktion zur Gewinnung von Quecksilbercyanid.

In fester Gestalt erhitzt zerfällt es in Cyangas, welches entweicht, und Quecksilber, welches in den kälteren Teil des Apparates destilliert. Die Zersetzung dient als eine bequeme Methode zur Gewinnung des Cyangases (S. 422). Ein Teil des Cyans scheidet sich hierbei immer im polymerisierten Zustande als ein schwarzbraunes Pulver von Paracyan ab.

Vermischt man die Lösung des Quecksilbercyanids mit der eines Alkalicyanids, so findet eine ziemlich bedeutende Wärmeentwickelung statt, welche die Bildung einer neuen Verbindung anzeigt. Man kann diese auch in fester Gestalt erhalten; die Kaliumverbinduug hat die Zusammensetzung $K_2Hg(CN)_4$ und ist das Kaliumsalz eines Mercuricyanions $Hg(CN)_4''$, das dem Nickelcyanion (S. 626) ähnlich zusammengesetzt ist.

Die entsprechende Säure $H_2Hg(CN)_4$ ist nicht sehr beständig, sondern zerfällt leicht in Quecksilbercyanid und Blausäure.

Komplexe Verbindungen des Quecksilbers. Wie sich schon aus der geringen Dissociation der Halogenverbindungen des Quecksilbers vermuten lässt, hat dieses Metall eine grosse Neigung, zusammengesetzte Verbindungen zu bilden, deren wässerige Lösungen Mercuriion nur in äusserst geringen Mengen enthalten und in denen das Quecksilber einen Bestandteil zusammengesetzterer oder komplexer Ionen, bez. Salze bildet. Solche komplexe Verbindungen treten uns einerseits bei den Halogenabkömmlingen entgegen; andererseits haben Schwefel und Stickstoff gleichfalls die Fähigkeit zur Bildung mannigfaltiger derartiger Verbindungen mit Quecksilber. Wegen der grossen Zahl verschiedener derartiger Stoffe lassen sie sich hier nicht erschöpfend behandeln und es muss genügen, die wichtigsten Typen zu kennzeichnen.

Die drei schwereren Halogene bilden zunächst derartige Komplexe, deren Beständigkeit mit dem Verbindungsgewicht des Halogens zunimmt. Der wichtigste hier vertretene Typus ist der der Quecksilberhalogenwasserstoffsäuren H_2HgA_4, wo A das Halogen bedeutet. Es wird genügen, die Verhältnisse an der Jodverbindung, welche die beständigste ist, und welche wegen der Schwerlöslichkeit des Quecksilberjodids die übersichtlichsten Erscheinungen liefert, darzulegen (vgl. S. 673).

Quecksilberjodid löst sich leicht in wässerigen Lösungen, die Jodion enthalten, auf, und zwar um so reichlicher, je konzentrierter die Lösungen sind. Beim Verdünnen fällt Quecksilberjodid aus, es bleibt aber immer etwas mehr davon in der Lösung, als dem Verhältnis $HgJ_2 : 2J'$ entspricht. Die Lösungen sind blassgelb gefärbt, zeigen keine Quecksilberreaktionen und geben beim Verdunsten zum Teil die entsprechenden Salze in fester Gestalt, so beispielsweise das Kaliumsalz K_2HgJ_4; sie enthalten das komplexe Anion HgJ_4''.

Durch Zusatz starker Basen wird aus den Lösungen kein Quecksilberoxyd gefällt; umgekehrt löst sich Quecksilberoxyd z. B. in Jodkaliumlösung reichlich auf und bildet eine stark basisch reagierende Lösung. Es findet dabei weitgehend die Reaktion statt: $4KJ + HgO + H_2O = K_2HgJ_4 + 2KOH$ oder in Ionenschreibart $4J' + HgO + H_2O = HgJ_4'' + 2OH'$. Eine solche alkalische Lösung von Kaliumquecksilberjodid dient als „Nesslersches Reagens" zur Erkennung geringer Mengen Ammoniak. Diese Reaktion, die auf der Bildung einer neuen komplexen Verbindung beruht, wird weiter unten erörtert werden.

Ähnliche Komplexe, aber von geringerer Beständigkeit, bilden Brom und Chlor.

* Durch die Entstehung der beständigen komplexen Verbindungen erklären sich einige scheinbare Widersprüche im Verhalten der Quecksilberverbindungen. So wurde S. 668 erwähnt, dass Mercuriion in Berührung mit metallischem Quecksilber in Mercuroion übergeht. Behandelt man aber Quecksilberjodür mit Jodkalium, so wird umgekehrt metallisches

Quecksilber abgeschieden und die Hälfte des Quecksilbers geht als Jodid in Lösung Die Reaktion ist: $2\,HgJ + 2\,KJ = K_2HgJ_4 + Hg$. Die Ionenreaktion ergiebt sich zu: $2\,HgJ + 2\,J' = HgJ_4'' + Hg$; es handelt sich also gar nicht um die Bildung von Mercuriion, sondern um die einer Komplexverbindung (die ihrer Oxydationsstufe nach der Mercurireihe angehört), und daher besteht auch kein Widerspruch mit jener Reaktion zwischen den beiden Quecksilberionen.

* Eine ähnliche Wirkung findet zwischen Bromkalium und Quecksilberbromür und sogar zwischen den Chlorverbindungen statt. Je konzentrierter die Lösung eines löslichen Chlorids ist, um so mehr wirkt sie lösend auf Calomel, indem sich Quecksilber metallisch abscheidet und (nichtdissociiertes) Quecksilberchlorid sich löst. Bei den starken physiologischen Wirkungen des letzteren Salzes ist die Kenntnis dieser Reaktion von medizinischer Wichtigkeit.

* Noch viel leichter wird Calomel natürlich von Jodkalium und allen anderen Jodion enthaltenden Flüssigkeiten gelöst.

Komplexe Ammoniakverbindungen. Beide Reihen der Quecksilberverbindungen geben Anlass zur Entstehung komplexer Verbindungen mit Ammoniak; doch sind nur die der Mercurireihe angehörenden Stoffe eingehend untersucht.

Lässt man freies Ammoniak auf Mercurosalze einwirken, so färben diese sich schwarz. Die Reaktion sieht aus, als würde durch die Basis Mercurooxyd gefällt; die schwarzen Niederschläge enthalten indessen Stickstoff und lassen sich als Ammoniumsalze auffassen, in welchen zwei Verbindungsgewichte Wasserstoff durch zwei Verbindungsgewichte Quecksilber ersetzt sind. Ausser dieser Verbindungsreihe giebt es indessen noch andere, welche gleichzeitig mit jener entstehen, so dass die Zusammensetzung der schwarzen Niederschläge von diesem einfachen Schema vielfach abweicht. Eine Einzeldarstellung der Salze ist dadurch erschwert, dass sie nicht löslich sind und sich daher nicht umkrystallisieren lassen.

* Man bedient sich dieser Schwarzfärbung als eines Kennzeichens auf Ammoniak, indem man ein mit Mercuronitrat getränktes Papier in das zu untersuchende Gas hält. Die Reaktion ist indessen weniger empfindlich, als die mit Lackmuspapier.

Auch die Ammoniumkomplexe der Mercurireihe lassen sich als Ammoniumsalze auffassen, in denen Wasserstoff des Ammoniums durch Quecksilber ersetzt ist, nur dass hier ein Verbindungsgewicht Quecksilber wegen seiner Zweiwertigkeit je zwei Verbindungsgewichte Wasserstoff ersetzt. Durch diese Betrachtung ergeben sich zunächst folgende Kationen:

Dimercurammonium	$Hg_2N^{\cdot}$
Mercurammonium	$HgH_2N^{\cdot}$
Mercurdiammonium	$HgH_6N_2^{\cdot\cdot}$

Beim Dimercurammoniumion ist aller Wasserstoff des Ammoniums durch Quecksilber ersetzt; beim Mercurammonium nur die Hälfte; das

Mercurdiammonium endlich entspricht zwei Verbindungsgewichten Ammonium, die zusammen zwei Wasserstoff verloren und durch ein Verbindungsgewicht Quecksilber ersetzt enthalten.

Das dem Dimercurammonium entsprechende Hydroxyd gewinnt man, wenn man feinzerteiltes Quecksilberoxyd unter konzentrierter Ammoniakflüssigkeit stehen lässt. Ohne eine besonders sichtbare Änderung — die Farbe wird nur etwas heller — findet die Reaktion $2\,HgO + NH_3 = Hg_2N(OH) + H_2O$ statt. Das entstandene Hydroxyd ist in Wasser fast unlöslich, verpufft beim Erhitzen und bildet mit den meisten Säuren gleichfalls fast unlösliche, gelb bis braun gefärbte Salze. Von diesen ist das Jodid das bekannteste, da es sich in Gestalt eines braunen Niederschlags bildet, wenn man in eine alkalische Lösung von Kaliumquecksilberjodid (S. 678) Ammoniak bringt. Schon äusserst geringe Mengen Ammoniak lassen sich auf solche Weise durch eine gelbbraune Färbung der Flüssigkeit erkennen, und diese, nach ihrem Erfinder als Nesslersche Reaktion benannte, Methode dient sowohl zur Erkennung, wie auch zur schätzungsweisen Messung sehr kleiner Ammoniakmengen, wie sie z. B. in Gebrauchswässern vorkommen. Für den quantitativen Zweck vergleicht man die Färbung, welche das zu untersuchende Wasser erzeugt, mit einer Reihe von Färbungen, welche bekannte abgestufte Ammoniakmengen (in Gestalt sehr verdünnter Salmiaklösung) unter den gleichen Umständen hervorbringen.

Von den beiden anderen Typen sind die Chlorverbindungen am bekanntesten; sie entstehen, wenn man Lösungen von Quecksilberchlorid unter verschiedenen Umständen mit Ammoniak fällt. Setzt man eine Lösung des Quecksilbersalzes in der Kälte zu überschüssigem verdünntem Ammoniak, so fällt die Verbindung HgH_2NCl als ein weisser Niederschlag aus, der beim Erhitzen ohne vorher zu schmelzen unter Zersetzung sublimiert. Das Sublimat besteht grösstenteils aus Calomel, während ein Gemenge von Stickstoff und Ammoniak entweicht; letzteres schwärzt gewöhnlich das Sublimat von Calomel: $6\,HgH_2NCl = 6\,HgCl + 4\,NH_3 + N_2$. Die Verbindung wurde früher als Medikament benutzt und hiess unschmelzbares Präcipitat.

Nimmt man die Reaktion des Ammoniaks auf Quecksilberchlorid bei Gegenwart von viel Chlorammonium in heisser Lösung vor, so erhält man eine in der Hitze klare Flüssigkeit, die beim Erkalten kleine Krystalle eines weissen Salzes absetzt, welche das Chlorid des Mercurdiammoniums ist und daher die Formel $HgH_6N_2Cl_2$ hat. Man kann diese Formel in Quecksilberchlorid plus Ammoniak, $HgCl_2 + 2\,NH_3$, auflösen; doch ergiebt sich die komplexe Natur der Verbindung daraus, dass sie mit Kalilösung kein Ammoniak entwickelt und erst bei starkem Erhitzen damit zersetzt wird. Da das Salz beim Erhitzen zu einer klaren, gelblichen Flüssigkeit schmilzt, so nannte man es das schmelzbare Präcipitat, zum Unterschiede von dem Mercurammoniumchlorid oder unschmelzbaren Präcipitat.

Ausser den genannten Verbindungen giebt es noch andere der Ammoniakreihe, die hier nicht erwähnt werden sollen, weil sie nicht eingehend genug untersucht worden sind.

Andere komplexe Stickstoffverbindungen. Als ein weiteres komplexes Quecksilbersalz der Stickstoffreihe muss das Kaliumquecksilbernitrit, $K_2Hg(NO_2)_4$, genannt werden, das man erhält, wenn man Quecksilberoxyd in einer Lösung von Kaliumnitrit auflöst (wobei sich eine Wärmeentwickelung zeigt), und die entstehende basische Reaktion mit Essigsäure fortnimmt. Aus der Lösung gewinnt man ein schön krystallisiertes hellgelbes Salz, das die oben angegebene Zusammenstellung hat und sich leicht in Wasser löst. Die Lösung ist neutral und lässt sich unzersetzt kochen, zeigt also nichts von der Hydrolyse der normalen Mercurisalze.

Ferner tritt Quecksilber äusserst leicht in organische Verbindungen ein, welche die Imidgruppe NH enthalten. Die entstehenden Stoffe zeigen gleichfalls nicht die Reaktionen des Quecksilbers, enthalten dieses also in Gestalt eines Komplexes. Da sie indessen der organischen Chemie angehören, so muss ihre Erwähnung als für das Quecksilber charakteristisch hier genügen.

Auch Verbindungen, die Amid, NH_2, enthalten, zeigen derartige Eigenschaften, doch in viel geringerem Grade, als Imidverbindungen.

Hierher gehören ferner die Cyanverbindungen, über welche das Nötige bereits S. 677 mitgeteilt worden ist.

Komplexe Schwefelverbindungen. Die in der grossen Beständigkeit des Schwefelquecksilbers zu Tage tretende Neigung der beiden Elemente zur Vereinigung macht sich auch in der Entstehung komplexer Verbindungen geltend, wenn man die niederen Sauerstoffsäuren des Schwefels mit Quecksilberverbindungen zusammenkommen lässt. So löst sich Quecksilberoxyd unter starker Wärmeentwickelung mit basischer Reaktion in den neutralen Alkalisalzen der schwefligen Säure und der Thioschwefelsäure auf; in beiden Salzen sind auch die meisten anderen schwerlöslichen Salze des Quecksilbers leicht löslich. Die Ursache ist in beiden Fällen das Verschwinden von Mercuriion unter Bildung einer komplexen Verbindung zu suchen.

Durch Auflösen von Quecksilberoxyd in Kaliumsulfit und Krystallisieren gewinnt man das Salz $K_2Hg(SO_3)_2$, das Kaliumsalz der mercurischwefligen Säure $H_2Hg(SO_3)_2$; gleichzeitig bildet sich Kali, das in der Mutterlauge bleibt. Schon die Existenz dieses Salzes in der stark alkalischen Flüssigkeit beweist, dass es sich um eine komplexe Verbindung des Quecksilbers handelt, da aus einem gewöhnlichen Salze Quecksilberoxyd ausgeschieden werden müsste. In saurer Lösung findet bald Zersetzung unter Abscheidung von Mercurosulfat statt.

Weniger einfach ist die Zusammensetzung des festen Salzes, das man bei der Einwirkung von Quecksilberoxyd auf Kaliumthiosulfat gewinnt. Es hat die Zusammensetzung $K_{10}Hg_3(S_2O_3)_8$ und es ist noch

nicht festgestellt, ob durch diese Zusammensetzung auch die des in der Lösung vorhandenen Anions dargestellt wird, oder ob es sich um ein Doppelsalz aus einem Salz mit einem einfacheren Anion und Kaliumthiosulfat, etwa $3\,K_2Hg(S_2O_3)_2 \,.\, 2\,K_2S_2O_3$, handelt.

Auch dieses Salz ist in basischer Lösung sehr beständig; in saurer scheidet es Quecksilbersulfid ab, und zwar schwarzes, wenn die Abscheidung schnell, rotes, wenn sie langsam erfolgt. Die Ursache dieses Unterschiedes liegt in bekannten Prinzipien.

Thermochemie des Quecksilbers. Wegen der vielen wenig dissociierten Verbindungen, welche das Quecksilber bildet, zeigen seine thermochemischen Verhältnisse eine grössere Mannigfaltigkeit, als sie sich bei den anderen Metallen findet. Insbesondere verliert das Gesetz von der Thermoneutralität (S. 254), das sich ja streng nur auf vollständig in Ionen zerfallene Salze bezieht, hier ganz und gar seine Gültigkeit, und statt der Wärmetönung Null beim Vermischen zweier Neutralsalze finden mehr oder weniger bedeutende Wärmeentwickelungen statt, wenn solche Ionen mit den Ionen des Quecksilbers zusammentreffen, welche sich mit diesen zu nichtdissociierten Verbindungen vereinigen.

So sind die Neutralisationswärmen des Quecksilberoxyds mit verschiedenen Säuren die folgenden:

Salpetersäure	27 J
Chlorwasserstoffsäure	79
Bromwasserstoffsäure	146
Cyanwasserstoffsäure	130
Jodwasserstoffsäure	192

Die vier ersten Zahlen sind vergleichbar, da sie sich auf die gelösten Stoffe beziehen; die letzte bezieht sich auf festes Quecksilberjodid und ist daher um die unbekannte Fällungswärme (die Lösungswärme mit umgekehrten Zeichen) zu gross. Die Unterschiede der Zahlen geben die Wärmetönungen an, die sich bei gegenseitiger Verdrängung der betreffenden Ionen entwickeln. Die drei Halogenverbindungen lösen sich weiter in den entsprechenden Halogenverbindungen des Kaliums mit schwacher Wärmeentwickelung auf.

Die Bildungswärmen der festen Quecksilberverbindungen sind die folgenden: Oxydul Hg_2O 93 J, Chlorür Hg_2Cl_2 262 J, Bromür Hg_2Br_2 205 J, Jodür Hg_2J_2 119 J, Oxyd HgO 87 J, Chlorid $HgCl_2$ 223 J, Bromid $HgBr_2$ 169 J, Jodid HgJ_2 102 J, Sulfid HgS 20 J.

Sehr bemerkenswert ist, dass die Bildungswärme des Quecksilberoxyds 87 J, die des Sulfids dagegen nur 20 J beträgt, während doch das letztere unverhältnismässig beständiger ist, als das erste.

Fünfunddreissigstes Kapitel.

Silber.

Allgemeines. Silber gehört wegen seiner auffallenden Eigenschaften und wegen seines Vorkommens im metallischen Zustande zu den am längsten bekannten Metallen. Es ist ferner ein typisches Beispiel eines „edlen" Metalls, d. h. eines solchen, das weder in der Kälte, noch in der Hitze an der Luft sich oxydiert und daher unter den verschiedensten Umständen seine metallische Beschaffenheit auch äusserlich vollständig beibehält. Diese Widerstandsfähigkeit, verbunden mit seinem schönen Glanze, seiner Formbarkeit und seinem verhältnismässig sparsamen Vorkommen haben dem Silber seine Anwendung zu kostbarem Gerät und als Münzmetall gesichert. Durch die Eigenschaft vieler Silberverbindungen, sich am Lichte chemisch zu ändern, hat es eine ungemein ausgedehnte technische Verwertung in der Photographie gefunden. Endlich ist es die grosse Schwerlöslichkeit mancher Silberverbindungen, namentlich der Halogenabkömmlinge, welche die Anwendung des Silbers als Reagens im Laboratorium bedingt und es auch für solche Zwecke unentbehrlich gemacht hat.

In seinen chemischen Verhältnissen zeigt das Silber mehrfache Verwandtschaften. Mit den Alkalimetallen ist es durch sein einwertiges Ion verbunden; auch sind einige Silberverbindungen den entsprechenden Natriumverbindungen isomorph. Die Schwerlöslichkeit seiner Halogenverbindungen stellt eine Analogie mit den Cupro-, den Mercuro- und den Thalloverbindungen her; das letztere Metall bildet das Mittelglied zwischen dem Silber und den Alkalimetallen.

Silber ist ein Metall von schöner weisser Farbe, das bei 945° schmilzt und sich an der Luft dem Sauerstoff und Wasser gegenüber indifferent verhält. Von Schwefelwasserstoff wird es indessen angegriffen, indem es in Schwefelsilber übergeht; ähnlich wirken manche organische Schwefelverbindungen und die löslichen Metallsulfide. Auch bei höherer Temperatur wirkt Sauerstoff unter gewöhnlichem Druck nicht auf Silber ein; vermehrt man indessen den Druck, so gelangt man bald über den Zersetzungsdruck des Silberoxyds hinaus und letzteres bildet sich aus Silber und Sauerstoff.

Ausser dem weissen Silber im zusammenhängenden Zustande giebt es andere Formen dieses Metalls. Insbesondere wenn Silber aus Lösungen durch Reduktionsmittel metallisch abgeschieden wird, kann es je nach den Umständen eine grosse Mannigfaltigkeit von Farben annehmen. Es scheint, dass insbesondere die gelben und braunen Formen des Silbers, welche sich durch die Einwirkung des Lichtes auf Gemenge von Silbersalzen und organischen Stoffen (welche reduzierend wirken) ausscheiden, amorph sind; sie werden schneller angegriffen, als die grauen und

schwarzen Formen des Silbers, und wandeln sich auch durch manche katalytische Einflüsse in diese um.

Ferner hat metallisches Silber die Fähigkeit, in den kolloidalen Zustand überzugehen. Man erhält solches kolloidales Silber, wenn man Silbersalze in basisch reagierenden Lösungen reduziert, ferner wenn man unter Wasser einen elektrischen Lichtbogen zwischen Silberelektroden erzeugt; durch diesen wird das Silber erst verdampft und dann in dem umgebenden Wasser plötzlich niedergeschlagen, wobei es in die unbeständigere Form des kolloidalen Silbers übergeht. Solche Lösungen sind braun bis rot gefärbt; die auf chemischem Wege erhaltenen Formen des kolloidalen Silbers trocknen zu metallglänzenden Massen ein, deren Farbe durch geringe Einflüsse geändert werden kann, so dass sie durch alle Töne von gelb, rot, violett und grün geht. Diese Massen verhalten sich trotz ihres Metallglanzes nicht wie Metall, da sie den elektrischen Strom nicht leiten. Sie sind unbeständig und verwandeln sich durch mannigfaltige katalytische Einflüsse in gewöhnliches weisses oder graues Silber.

Durch Säuren im verdünnten Zustande wird Silber nicht angegriffen, ausser durch Salpetersäure, welche es leicht unter Entwickelung von Stickoxyd zu Silbernitrat löst. Auch in konzentrierter siedender Schwefelsäure löst es sich zu Sulfat, wobei Schwefeldioxyd entweicht. Gegen basische Stoffe ist es sehr widerstandsfähig; silberne Tiegel und Schalen dienen im Laboratorium zu Arbeiten mit Ätzkali und -natron, da sie selbst beim Schmelzen von diesen Stoffen nicht erheblich angegriffen werden.

Silber ist im reinen Zustande ein weiches, zähes Metall, das sich leicht zu Draht ziehen und durch Walzen, bez. Schlagen zu den dünnsten Blättchen ausdehnen lässt. Für den Gebrauch wird es mit 10 Prozent Kupfer legiert, um es härter zu machen. Es leitet die Wärme und Elektrizität sehr gut und steht in dieser Beziehung an der Spitze aller Metalle.

Das Verbindungsgewicht des Silbers ist eine wichtige Grösse, da wegen der ausgezeichneten analytischen Eigenschaften seiner Halogenverbindungen viele andere Verbindungsgewichte durch die Vermittelung dieser Elemente gemessen worden sind. Um das Verbindungsgewicht des Silbers in Bezug auf Sauerstoff festzustellen, hat folgendes Verfahren gedient.

Gewogene Mengen Silberchlorat wurden zu Silberchlorid reduziert; da in einem Verbindungsgewicht Chlorat drei Verbindungsgewichte Sauerstoff enthalten sind, so ergiebt sich die Proportion

$$\frac{\text{Gewichtsverlust des Chlorats}}{\text{Gewicht des Chlorsilbers}} = \frac{3 \times \text{Verbindungsgewicht des Sauerstoffs}}{\text{Verbindungsgewicht des Chlorsilbers}}.$$

So wurde in einem Versuch aus 138·789 g Silberchlorat 103·980 g Chlorsilber erhalten. Da das dreifache Verbindungsgewicht des Sauer-

stoffs nach unserer Annahme (S. 150) 48·000 beträgt, so ergiebt sich das Verbindungsgewicht des Chlorsilbers gleich 143·381.

Nun wurde weiter Silber in Chlorsilber verwandelt. Teilt man das Verbindungsgewicht des Chlorsilbers in demselben Verhältnis, in welchem gemäss der Messung beide Elemente zu Chlorsilber zusammentreten, so ergeben sich die beiden einzelnen Verbindungsgewichte.

So wurde aus 108·579 g Silber 144·207 g Chlorsilber gewonnen. Daraus folgt die Proportion

$$Cl:Ag = (144{\cdot}207 - 108{\cdot}579):108{\cdot}579,$$

wo Cl das Verbindungsgewicht des Chlors und Ag das des Silbers bezeichnet und damit

$$Ag = 107{\cdot}93 \text{ und } Cl = 35{\cdot}45.$$

Silberion. Silber bildet nur eine Art elementarer Ionen, das einwertige Silberion $Ag^{\cdot}$. Ausserdem ist es fähig, in viele zusammengesetzte oder komplexe Ionen einzutreten, namentlich in stickstoff- und schwefelhaltige.

Silberion ist farblos und schliesst sich in den Eigenschaften seiner Verbindungen den einwertigen Ionen des Kupfers und Quecksilbers an. Andererseits sind Isomorphiebeziehungen zum Natrium vorhanden. Es ist das Ion einer starken Base, denn die löslichen Silbersalze reagieren vollkommen neutral und zeigen keine Hydrolyse, wie fast alle Neutralsalze der Schwermetalle es thun.

Hierzu steht nicht im Gegensatze, dass Silberion leicht in das Metall übergeht und schwer aus diesem entsteht, denn es handelt sich in beiden Fällen um wesentlich verschiedene chemische Beziehungen und Übergänge. Die Bildungswärme des Silberions aus dem Metall ist stark negativ; es müssen — 106 J aufgenommen werden, damit Silber in sein Ion übergeht. Auch wird metallisches Silber leicht aus seinen Salzen wiederhergestellt; schon die Berührung mit irgend welchen organischen Stoffen, insbesondere im Licht pflegt dazu zu genügen; diese Stoffe färben sich dann durch das fein zerteilt ausgeschiedene Silber braun bis schwarz.

Den Organismen gegenüber ist Silberion ein starkes Gift. Es wird in seinen Wirkungen indessen durch das überall vorhandene Chlorion, mit dem es eine sehr schwer lösliche Verbindung liefert, eingeschränkt.

Silberoxyd. Durch lösliche Basen wird aus den Lösungen der Silbersalze nicht das zu erwartende Hydroxyd gefällt, sondern dessen Anhydrid, das Silberoxyd Ag_2O. Dies ist ein braunes Pulver, das in Wasser löslich genug ist, um ihm eine deutlich basische Reaktion gegen Pflanzenfarben zu erteilen und das sich sehr leicht mit den Säuren zu Silbersalzen verbindet. Im Laboratorium dient es als Mittel, um gelösten Halogenverbindungen das Halogen zu entziehen und dies durch Sauerstoff bez. Hydroxyl zu ersetzen. Für diesen Zweck wird es frisch hergestellt, oder nach der Herstellung unter Wasser aufbewahrt, da es durch Trocknen sich zusammenballt und dann mechanisch an vollständiger Reaktion behindert ist.

Beim Erhitzen zerfällt Silberoxyd noch unterhalb der Rotglut und hinterlässt unter Entweichen des Sauerstoffs weisses pulverförmiges Silber.

Silbernitrat, $AgNO_3$, ist das wichtigste der löslichen Silbersalze. Es wird durch Auflösen von metallischem Silber in Salpetersäure erhalten. Da das gewöhnliche Silber Kupfer enthält, so befreit man das Silbernitrat von dem gleichzeitig entstandenen Kupfersalz durch Eindampfen und Schmelzen; das Kupfernitrat zersetzt sich dabei zu Kupferoxyd, das zurückbleibt, und Stickstoffperoxyd nebst Sauerstoff, welche entweichen, während Silbernitrat unzersetzt bleibt; durch Behandeln des Rückstandes mit Wasser und Abfiltrieren des Kupferoxyds erhält man eine reine Lösung von Silbernitrat.

Silbernitrat ist in Wasser sehr leicht löslich. Aus der Lösung krystallisiert es in monoklinen wasserfreien Krystallen, die im reinen Zustande farblos und beständig sind, bei Berührung mit organischen Stoffen sich dagegen unter Reduktion schwärzen, zumal unter Einwirkung des Lichtes. Es wird deshalb und wegen seiner Wirkung auf die Eiweissstoffe, mit denen es zu unlöslichen Verbindungen zusammentritt, in der Medizin als Ätzmittel angewendet und hat daher seinen Trivialnamen Höllenstein erhalten. Für diese Anwendung pflegt man es in dünne Stangen zu giessen; der Schmelzpunkt des Salzes ist sehr niedrig, er liegt bei 200°. Auch in Weingeist, namentlich in wasserhaltigem, ist Silbernitrat löslich.

Im Laboratorium dient die Lösung des Silbernitrats zur Erkennung und Bestimmung der Halogenionen, die mit Silberion zu schwerlöslichen Verbindungen zusammentreten. Ebenso dient es als Ausgangsmaterial für die Herstellung der photographisch benutzten Verbindungen.

Silberchlorid. Beim Zusammentreffen von Silberion und Chlorion in wässeriger Lösung scheidet sich alsbald, wenn die Lösungen nicht äusserst verdünnt sind, ein weisser Niederschlag aus, der sich beim Schütteln in Flocken zusammenballt und sich am Lichte grau färbt. Es ist dies das Chlorsilber, $AgCl$. Die Verbindung kommt auch in der Natur vor und heisst nach ihrer äusseren Erscheinung Hornsilber; sie stellt einen bräunlichen, mit dem Messer schneidbaren Stoff dar.

Chlorsilber ist in Wasser äusserst wenig löslich; die Messungen haben ergeben, dass bei mittlerer Temperatur in einem Liter gesättigter Chlorsilberlösung 1·5 Milligramm des Stoffes enthalten sind. In konzentrierten Lösungen anderer Chloride ist es bedeutend leichter löslich; dies rührt wahrscheinlich von der Bildung kleiner Mengen komplexer Verbindungen her, deren ausgeprägten Typus wir später beim Cyansilber finden werden. Ferner löst sich Chlorsilber in Ammoniak und in Thiosulfaten; die Ursache ist auch in diesen Fällen die Bildung wohlbekannter komplexer Verbindungen.

Im Lichte geht Chlorsilber in einen grauviolett gefärbten Stoff über, der nicht metallisches Silber ist, da er sich nicht in verdünnter Salpetersäure auflöst. Es ist in neuerer Zeit erwiesen, dass es sich um die Bildung eines Silberchlorürs, Ag_2Cl oder Ag_4Cl_2, handelt, das durch freies Chlor

wieder in Silberchlorid zurückverwandelt werden kann. Der Einfluss des Lichtes besteht darin, dass eine Spaltung des Silberchlorids in Chlorür und freies Chlor erfolgt; Gleichgewicht tritt ein, wenn die Konzentration des Chlors in Berührung mit diesen beiden Stoffen einen bestimmten Wert erreicht hat. Dieser Wert ist um so grösser, je stärker das Licht ist, und wird im Dunkeln verschwindend klein. Die Lichtstärke spielt also bei diesem Gleichgewicht eine ähnliche Rolle, wie die Temperatur bei der Zerlegung des Calciumkarbonats in der Hitze.

Nimmt man die Zerlegung unter Umständen vor, wo das Chlor in andere Verbindungen übergehen kann, so ist sie unbegrenzt und erfolgt proportional der Lichtstärke und der Zeit. Hierauf beruht die Anwendung des Chlorsilbers zur Herstellung der Kopien photographischer Negativbilder. Die Bindung des freiwerdenden Chlors wird durch die stets anwesenden organischen Verbindungen bewirkt.

*Die Lichtwirkung, welche das Chlorsilber erfährt, erfolgt langsamer, als die bei den anderen Halogenverbindungen des Silbers. Es dient daher nicht zu unmittelbaren photographischen Aufnahmen, da es hierfür zu wenig empfindlich ist.

*Beim Chlorsilber sind es die blauen und violetten Strahlen, welche die grösste chemische Wirkung zeigen. Durch die Anwesenheit anderer Stoffe lässt sich indessen das Gebiet der wirksamen Strahlen bedeutend verschieben.

Chlorsilber ist die Form, in welcher Chlorion erkannt und gemessen wird; letzteres geschieht, indem man die fragliche Lösung mit überschüssigem Silbernitrat versetzt und das entstandene Chlorsilber abfiltriert und wägt.

Umgekehrt kann man Silber in Gestalt von Chlorsilber messen. Dies Verfahren ist insbesondere für die Bestimmung des Silbergehaltes der Silberbarren in den staatlichen Münzanstalten ausgebildet. Man führt es aus, indem man eine gewogene Menge des Metalls auflöst und von einer Chlornatriumlösung genau bekannten Gehaltes soviel zusetzt, bis eben kein Niederschlag mehr entsteht. Die Eigenschaft des Chlorsilbers, sich zusammenzuballen, ermöglicht dies Verfahren, denn man kann eine Lösung, die noch etwas überschüssiges Silber enthält, durch Schütteln vollkommen klären, indem das Chlorsilber in Flocken zusammengeht, die sich in wenigen Augenblicken setzen und eine klare Flüssigkeit über sich lassen. In dieser lässt sich die Entstehung einer Trübung durch weiteren Zusatz von Chlornatrium leicht erkennen. Das Verfahren ist geschichtlich das erste, an welchem die massanalytische Methode (S. 195) ausgebildet wurde.

Silberchlorid sammelt sich bei vielen chemischen Analysen an; auch ist es eine Verbindungsform, in welche man andere Silberverbindungen leicht überführen und in welcher man es von anderen Stoffen trennen kann. Es tritt daher oft das Bedürfnis ein, aus dem Silberchlorid metallisches Silber, bez. andere Silberverbindungen wieder herzustellen. Am

einfachsten übergiesst man das ausgewaschene Chlorid mit verdünnter Säure und stellt einen Stab von metallischem Zink in den Brei. Dann erfolgt die Reaktion: $2 AgCl + Zn = ZnCl_2 + 2 Ag$ und das Chlorid wird zu grauem Silberpulver reduziert. Dies wird durch Auswaschen von Chlorzink befreit und löst sich dann leicht in verdünnter Salpetersäure zu Silbernitrat.

Silberbromid, AgBr, ist dem Chlorsilber ähnlich, nur ist es noch bedeutend weniger löslich, als dieses. Man erhält es aus Lösungen, in denen seine beiden Ionen zusammentreffen, in Gestalt eines gelblichweissen, sehr feinen Niederschlages. An dem Licht verfärbt es sich ähnlich, wie Chlorsilber und nach gleichen Gesetzen. In Ammoniak ist Bromsilber viel weniger löslich als Chlorsilber, dagegen löst es sich noch ziemlich leicht in Thiosulfaten.

Bromsilber ist der wichtigste Stoff für photographische Aufnahmen, da die zur Zeit benutzten photographischen Platten vorwiegend mit diesem hergestellt sind. Man versetzt zu diesem Zweck eine Lösung von farblosem Leim oder Gelatine mit Bromammonium und fügt unter Ausschluss des Lichtes eine Lösung von Silbernitrat mit der Vorsicht dazu, dass das Bromsalz im Überschusse bleibt. Durch die Anwesenheit der Gelatine fällt das Bromsilber in einem besonders feinen, fast kolloidalen Zustande aus. Man erwärmt den Niederschlag mit der Gelatine einige Zeit, wobei das Bromsilber unter gleichzeitiger Vergröberung seines Kornes an Empfindlichkeit, d. h. Eindrucksfähigkeit für das Licht gewinnt[1]). Ist der gewünschte Zustand erreicht, so kühlt man die Masse ab, bis sie geronnen ist, und wäscht das entstandene Ammoniumnitrat und das überschüssige Bromammonium durch Wasser aus. Die ausgewaschenen Massen werden dann abgetropft, durch Erwärmen verflüssigt und zum Überziehen von Glasplatten verwendet; nach dem Trocknen sind die Platten zu photographischen Aufnahmen geeignet.

Solche „Bromsilbergelatineplatten“ können überaus lichtempfindlich erhalten werden, so dass Belichtungen von weniger als einer tausendstel Sekunde in der Camera obscura ausreichen, um ein Bild hervorzubringen.

An der belichteten Platte lässt sich zunächst nichts erkennen; sie muss erst „entwickelt“ werden. Die Entwickelung besteht darin, dass man die Platte in eine reduzierende Flüssigkeit bringt. Hierzu dient entweder eine Lösung von Kaliumferrooxalat (S. 592), oder alkalische Lösungen verschiedener organischer Verbindungen. Diese Flüssigkeiten haben die Eigenschaft, dass sie das Bromsilber in Bromion und

---

[1]) Dieses „Reifen“ des Bromsilbers erfolgt viel schneller in ammoniakalischer, als in neutraler Lösung. Worauf es beruht, ist zur Zeit noch nicht klargestellt; wahrscheinlich handelt es sich um eine beginnende Reduktion zu Bromür unter dem Einflusse der Gelatine, und es entspricht bekannten Gesetzen, dass die Reduktion in basischer Lösung schneller erfolgt, als in neutraler oder gar saurer.

metallisches Silber zersetzen; letzteres scheidet sich als schwarzes Pulver ab. Durch die Belichtung hat nun die Platte die Eigenschaft erlangt, dass die Reduktion des Bromsilbers zunächst und am stärksten an den Stellen erfolgt, welche die stärkste Belichtung erfahren haben, und stufenweise schwächer an den schwächer belichteten Stellen. Es entsteht also auf der Platte ein Bild, in welchem die hellen Stellen einen dichten, die dunklen Stellen einen geringen oder gar keinen Niederschlag enthalten. Entfernt man nach genügender Entwickelung das übrige Bromsilber durch Auflösen in Natriumthiosulfat, so hat man ein „Negativ" d. h. ein Bild mit undurchsichtigen Lichtern und durchsichtigen Schatten.

Worauf die Eigenschaft des belichteten Bromsilbers, sich schneller reduzieren zu lassen, beruht, ist noch einigermassen streitig. Bei weitem die wahrscheinlichste Auffasung ist die, dass durch das Licht eine beginnende Reduktion des Bromsilbers stattfindet, und dass daher schon in der unentwickelten Platte ein Bild von Silberbromür besteht, welches nur wegen seiner äusserst geringen Dichte unsichtbar ist. Dies wird dadurch bestätigt, dass durch Behandlung mit freiem Brom oder irgend einem anderen Oxydationsmittel das „latente" Bild zum Verschwinden gebracht, d. h. seine Entwickelungsfähigkeit vernichtet wird.

Die Entwickelung beruht nun darauf, dass durch die reduzierende Flüssigkeit eine übersättigte Lösung von Silber erzeugt wird, aus der sich das Metall dort absetzt, wo bereits Keime von Silber vorhanden sind (S. 494). Diese entstehen vermutlich aus dem leicht reduzierbaren Bromür durch den Entwickler.

Silberjodid, AgJ, entsteht gleichfalls alsbald beim Zusammentreffen seiner Ionen und ist von den drei Halogenverbindungen des Silbers bei weitem die schwerlöslichste. Es ist ein gelbes Pulver, das auch von Ammoniak nur in Spuren gelöst wird und einer verhältnismässig grossen Menge Natriumthiosulfats zu seiner Lösung bedarf. Dagegen löst es sich leicht in Cyankalium. Dies beweist, dass die Konzentration des Silberions in seiner komplexen Ammoniakverbindung relativ am grössten, kleiner in der Thiosulfatverbindung, in der Cyanverbindung aber am kleinsten ist.

* Jodsilber wurde früher vorwiegend als photographischer Stoff verwendet, und zwar sowohl für das Verfahren von Daguerre (das erste wirkliche photographische Verfahren) wie für das spätere Kollodiumverfahren, das für bestimmte Zwecke noch gegenwärtig im Gebrauch ist.

* Das Verfahren von Daguerre beruht auf der Thatsache, dass die „Entwickelung" einer belichteten Jodsilberplatte dadurch gelingt, dass man das belichtete Bild den Dämpfen des Quecksilbers aussetzt[1]). Eine

[1]) Lehrreich ist die Entdeckungsgeschichte dieses Verfahrens, die folgendermassen erzählt wird. Daguerre hatte zuerst versucht, die Schwärzung des Jodsilbers im Lichte unmittelbar zu verwerten, und seine Forschungen dahin gerichtet, die Schicht so zu präparieren, dass die Schwärzung möglichst schnell eintrat. Einmal hatte er eben ein Bild aufzunehmen begonnen, musste

Platte von Silber (oder mit Silber überzogenem Kupfer) wird den Dämpfen des Jods ausgesetzt, dann in der Camera belichtet und schliesslich in Quecksilberdampf gebracht. Dann schlagen sich die Quecksilbertröpfchen vorwiegend an den am meisten belichteten Stellen nieder, und wenn die Platte so betrachtet wird, dass die blank gebliebenen Stellen eine dunkle Fläche reflektieren, so erscheinen die mit Quecksilbertröpfchen bedeckten matten Stellen hell, die anderen dunkel; man erhält also unmittelbar ein „Positiv".

Dass der Quecksilberdampf sich an den belichteten Stellen anders als an den unbelichteten absetzt, ist später als ein Fall einer allgemeinen Erscheinung erkannt worden; jede Veränderung einer Oberfläche bedingt eine veränderte Art in der Verdichtung eines Dampfes, anscheinend durch die Veränderung der „metastabilen Grenze" (S. 122).

*Das Kollodiumverfahren beruht darauf, dass man in Kollodium (einer Lösung von Schiessbaumwolle in Äther, die den gelösten Stoff beim Verdunsten des Äthers in Gestalt einer glasähnlichen Haut zurücklässt) ein Jodid auflöst, das Kollodium auf einer Glasplatte ausbreitet und die Platte in eine Lösung von Silbernitrat bringt. Es scheidet sich dann in der Schicht Jodsilber aus, welches lichtempfindlich ist. Auch hier muss das Bild entwickelt werden; dies geschieht mit einer Lösung von Ferrosulfat, welche mit dem die Schicht benetzenden Silbernitrat unter Ausscheidung von Silber reagiert. Diese Ausscheidung findet nicht augenblicklich statt, und das sich ausscheidende Silber lagert sich vorwiegend an den belichteten Stellen ab. Die Theorie dieser Entwickelung ist sonach dieselbe, wie die der Entwickelung der Bromsilberplatten, und beruht auf dem Verhalten der Keime zu übersättigten Lösungen. Nach der Entwickelung wird die Platte mit einer Lösung von Cyankalium behandelt, in der sich das überschüssige Jodsilber auflöst, während das Silber, aus dem das Bild besteht, ungelöst bleibt.

*Das Jodsilberverfahren ist von dem Bromsilberverfahren in den meisten Anwendungen verdrängt worden, weil die Bromsilberplatten beliebig lange vor der Verwendung hergestellt werden können und ausser-

---

aber seine Arbeit unterbrechen, und da auf der Platte noch keine Schwärzung eingetreten war, so gedachte er sie für einen weiteren Versuch zu benutzen und stellte sie deshalb in einen dunklen Schrank. Am anderen Tage fand er das Bild auf der Platte. Er konnte sich bald überzeugen, dass immer ein Bild entstand, wenn er eine kurz belichtete Platte in den Schrank stellte, wusste aber nicht, welcher von den im Schrank vorhandenen Gegenständen die Wirkung hervorrief. Er entfernte daher von diesen Gegenständen einen nach dem anderen, erhielt aber immer Bilder, auch nachdem der Schrank ganz leer war. Andere Schränke liessen unter sonst gleichen Umständen kein Bild entstehen. Schliesslich entdeckte er etwas verspritztes Quecksilber in den Fugen des Holzes, und ein entsprechender Versuch ergab, dass das Bild durch Verweilen über metallischem Quecksilber entwickelt wird.

dem viel lichtempfindlicher sind, während die Jodsilberplatten im nassen Zustande verbraucht werden müssen. Dagegen geben die letzteren schärfere und klarere Bilder und werden dort verwendet, wo es auf diese Eigenschaften besonders ankommt, namentlich bei der photomechanischen Herstellung von Druckplatten.

Silbersulfat, Ag_2SO_4, ist ein ziemlich wenig lösliches Salz, das man bei der Einwirkung konzentrierter Schwefelsäure auf metallisches Silber erhält. In verdünnter Schwefelsäure ist es unter Bildung eines sauren Salzes leichter löslich. Es ist isomorph mit wasserfreiem Natriumsulfat.

Silberkarbonat, Ag_2CO_3, erhält man als einen hellgelb gefärbten Niederschlag durch Fällen eines löslichen Silbersalzes mit einem löslichen Karbonat. Die Existenz des normalen Karbonats ist ein weiterer Beweis dafür, dass Silberhydroxyd eine starke Base ist, da sonst bei den Schwermetallen fast nur die teilweise hydrolysierten basischen Karbonate aus wässeriger Lösung zu erlangen sind.

Silbersulfid, Ag_2S, tritt als ein schwarzbrauner Niederschlag auf, wenn man Silberlösungen irgend welcher Art mit Schwefelwasserstoff behandelt. Das Sulfid ist äusserst schwer löslich und entsteht auch in Lösungen, in denen das Silber als komplexe Verbindung enthalten ist. Die Erklärung hierfür ist, dass auch aus den komplexen Verbindungen sich die Ionen der Metalle, wenn auch gewöhnlich in äusserst kleiner Konzentration, abtrennen. Bei den Silbersalzen ist die Konzentration des so entstehenden Silberions fast immer gross genug, dass das sehr kleine Löslichkeitsprodukt des Schwefelsilbers überschritten wird, wenn man der Lösung Schwefelion zufügt.

Die Leichtigkeit, mit der sich Schwefelsilber aus metallischem Silber und Schwefelverbindungen bildet, ist bereits (S. 683) erwähnt worden. In der analytischen Chemie macht man davon Anwendung zur Entdeckung des Schwefels in seinen Verbindungen. Man schmilzt letztere mit Soda und Kohle, wobei sich Schwefelnatrium bildet, und legt die Masse auf ein angefeuchtetes blankes Silberblech. Ist Schwefel vorhanden, so entsteht ein brauner Fleck von Schwefelsilber.

Durch Salpetersäure wird Schwefelsilber leicht oxydiert und in Silbersulfat verwandelt. Die gleiche Umwandlung erleidet es durch vorsichtiges Erhitzen an der Luft. Es beruht hierauf eine Methode der Silbergewinnung aus dem natürlich vorkommenden Schwefelsilber, dem Silberglanz; das entstandene Sulfat wird mit heissem Wasser ausgezogen.

Silbercyanid. Beim Zusammentreffen der Ionen Silber und Cyan fällt die Verbindung AgCN als ein weisser, dem Chlorsilber ähnlicher Niederschlag aus, der in einem Überschusse des Cyanids leichtlöslich ist und damit in eine komplexe Verbindung übergeht, welche die meisten Silberreaktionen nicht mehr zeigt. Nur die Fällung durch Schwefelwasserstoff tritt ein, eine Folge der sehr kleinen Löslichkeit des Silbersulfids.

Die in der Lösung vorhandene Verbindung ist das Salz des Silbercyanions $Ag(CN)_2'$, also bei Anwendung von Cyankalium Kaliumsilber-

cyanid, $KAg(CN)_2$. Man kann aus der Lösung leicht das Salz $KAg(CN)_2$ in weissen Krystallen erhalten. Da das komplexe Ion $Ag(CN)_2'$ sehr beständig ist und nur äusserst wenig Silberion abspaltet, so sind die löslichen Cyanide Lösungsmittel für alle Silbersalze bis zum Sulfid.

Kaliumsilbercyanid wird technisch benutzt, um Silber auf elektrischem Wege auf anderen Metallen niederzuschlagen. Die Lösungen dieses Salzes haben nämlich die wertvolle Eigenschaft, dass aus ihnen das Silber in Gestalt eines zusammenhängenden Überzuges erhalten wird, während sich bei der Elektrolyse der einfachen Silbersalze das Metall krystallinisch abscheidet. Auch wird aus letzteren bei der Berührung mit den zu versilbernden weniger edlen Metallen alsbald Silber durch chemische Verdrängung abgeschieden, das in Gestalt eines grauen Pulvers auftritt, und auf dem unterliegenden Metall schon deshalb nicht haften kann, weil dessen Oberfläche durch diesen chemischen Vorgang aufgelöst wird.

In der Lösung des komplexen Salzes ist aber die Konzentration des Silberions so klein, dass diese unmittelbare Reaktion nicht messbar stattfindet, und erst durch den elektrischen Strom die Ausscheidung des Silbers beginnt.

* Wenn man die Formel des Kaliumsilbercyanids $K.Ag(CN)_2$ betrachtet, so gelangt man zu dem Ergebnis, dass das Produkt der Elektrolyse einerseits Kalium, andererseits das entladene Anion $Ag(CN)_2$ sein sollte; statt dessen erscheint an der Kathode Silber und die (aus Silber bestehende) Anode löst sich auf. Es handelt sich in beiden Fällen um sogenannte sekundäre Reaktionen.

* Die Abscheidung des Kaliumions an der Kathode würde eine viel höhere Spannung beanspruchen, als die des Silberions, trotz dessen sehr geringer Konzentration. So wird zwar die Stromleitung im Elektrolyt bis zur Kathode durch das Kalium besorgt; der Übergang der Elektrizität an die Kathode erfolgt aber nicht durch die Entladung des Kaliumions, sondern durch die des Silberions. Man kann sich formal auch so ausdrücken, dass das Kalium zwar gebildet würde, sich aber augenblicklich mit dem vorhandenen Salze unter Abscheidung von Silber umsetzte, der Gleichung $KAg(CN)_2 + K = Ag + 2\,KCN$ gemäss; es entsteht also Silber und Cyankalium.

* An der Anode wird das Ion $Ag(CN)_2$ entladen und wirkt auf das metallische Silber ein, indem nach der Gleichung $Ag + Ag(CN)_2 = 2\,AgCN$ Silbercyanid entsteht. Dieses wird von überschüssig vorhandenem Cyankalium alsbald zu Kaliumsilbercyanid gelöst, und der Verbrauch daran wird durch das an der Kathode neu entstandene Cyankalium wieder ersetzt. Doch ist es nötig, das Bad in Bewegung zu halten, da sonst das Cyankalium sich an der Kathode anhäufen und die Silberabscheidung hindern würde, während an der Anode bei Mangel an Cyankalium schliesslich eine Ablagerung von Cyansilber auf dem Metall eintreten müsste.

Komplexe Salze in der Voltaschen Kette. Wenn man Voltasche Ketten mit Silber in Lösungen gewöhnlicher Silbersalze herstellt, so findet man das Silber in der Spannungsreihe fast ganz an einem Ende, zum Zeichen, dass die Bildung des Silberions schwieriger erfolgt, als bei den meisten anderen Metallen, und dass umgekehrt das Ion sehr bereitwillig ist, in das Metall überzugehen. So ergiebt sich mit Zink eine Spannung von 1·57 V, und sogar mit Kupfer ist noch eine Spannung von 0·47 V vorhanden (S. 644). Ersetzt man aber die Silberlösung an der Silberelektrode durch eine Lösung von Cyankalium, so fällt je nach der Konzentration des letzteren das Silber weit unter das Kupfer und kann bei sehr konzentrierten Lösungen sogar unter das Zink fallen. In der Cyankaliumlösung verliert also das Silber seinen Charakter als edles Metall und nimmt den eines leicht oxydierbaren an. Dies zeigt sich auch chemisch, denn schüttelt man Silberpulver mit einer Lösung von Cyankalium, so wird es ziemlich schnell aufgelöst, und beim Ansäuern lässt die Flüssigkeit einen weissen Niederschlag von Silbercyanid fallen.

Ähnliche Erscheinungen finden sich zahlreich mit Stoffen, welche mit dem Silber (und andere Metalle verhalten sich ganz ähnlich) komplexe Verbindungen bilden können. Um die Erklärung zu finden, wollen wir uns zuerst mit einer anderen, meist geringeren Abweichung von der Spannungsreihe bekannt machen.

Man kann Ketten zusammenstellen, in denen eines der Metalle, statt von einer Lösung seines Salzes umgeben zu sein, mit einem seiner festen Salze in Berührung steht. Dies ist z. B. beim Bleisammler der Fall, dessen eine Elektrode aus Blei in festem Bleisulfat gebildet ist (S. 663). Untersucht man solche Ketten auf ihre Spannung, so findet man, dass sich das betreffende Metall immer in der Spannungsreihe verschoben hat, und zwar ohne Ausnahme nach der Zinkseite. So findet sich an der Kette aus Zink und Silber, wenn man die Zinkelektrode unverändert lässt,

Zink gegen Silber in	Silbernitrat	1·57 V
	Silberchlorid	1·06
	Silberbromid	0·93
	Silberjodid	0·66

Die Spannung nimmt also beim Jodid um 0·91 V ab und ist bei den drei „unlöslichen“ Salzen bedeutend verschieden.

Die Erklärung ergiebt sich, wenn man sich den Vorgang beim Stromdurchgang durch eine solche Kette näher veranschaulicht. Auf der Silberseite besteht er darin, dass Silber aus dem Ionenzustande in den metallischen übergeführt wird. Das Silberion kann aber nur in der Lösung bestehen; somit müssen wir schliessen, dass alle die genannten Salze trotz ihrer scheinbaren Unlöslichkeit doch thatsächlich gelöst sind. Dies hat sich auch auf andere Weise beweisen lassen, denn schüttelt

man möglichst reines Wasser mit Chlorsilber, so nimmt seine elektrische Leitfähigkeit messbar zu, d. h. es treten leitende Ionen in die Flüssigkeit, die nur Silber- und Chlorion sein können, da andere Möglichkeiten nicht vorhanden sind.

Nun ist die Arbeit, welche zur Abscheidung eines Ions aus der Lösung erforderlich ist, nicht nur von der Art des Ions abhängig, sondern auch von seiner Konzentration in der vorhandenen Lösung, und wird um so grösser, je geringer die Konzentration wird. Umgekehrt geht ein Metall um so leichter in sein Ion über, je geringer dessen Konzentration in der Lösung ist, in welcher es entstehen soll. Wenn dies richtig ist, so muss sich die Stellung jedes Metalls nach der Zinkseite verschieben, wenn man es in eine Lösung setzt, welche in Bezug auf sein Ion weniger konzentriert ist, und umgekehrt. Man muss also elektromotorisch wirksame Ketten bauen können, wenn man einfach ein und dasselbe Metall in zwei Lösungen eines seiner Salze von verschiedener Konzentration setzt. Dies ist in der That der Fall, und die auf solche Weise entstehenden Ströme wirken immer in dem angegebenen Sinne, dass sich das in der verdünnten Lösung befindliche Metall löst: auf dem in der konzentrierten Lösung stehenden Metall scheidet sich umgekehrt Metall aus. Die Ströme bestreben sich mit anderen Worten, die Verschiedenheiten der Konzentration auszugleichen.

Die Unterschiede in der Spannung des Silbers in der oben angegebenen Tabelle sind somit der Ausdruck der Unterschiede der Konzentration des Silberions in den verschiedenen Fällen, d. h. der Löslichkeit der genannten Silberverbindungen. Von den drei Halogenverbindungen ist das Chlorid das am meisten, das Jodid das am wenigsten lösliche; mit den anderweit bekannten Thatsachen stimmt dies Ergebnis auf das Beste überein.

Versuchen wir nun diese Überlegungen auf den Fall des Silbers in Cyankaliumlösung anzuwenden, so scheint ein Widerspruch zu bestehen, denn Silber nimmt seine auffallende Stellung auch in einer Lösung von Kaliumsilbercyanid ein, deren Silbergehalt ganz erheblich sein kann. Die Lösung des Widerspruches ergiebt sich, wenn man sich besinnt, dass es sich nicht um die absolute Konzentration des Silbers in der Lösung handelt, sondern um die Konzentration des Silberions. Nur diese ist für den elektrochemischen Verkehr der Elektrode mit der Lösung massgebend, und da wir bereits wissen, dass die Konzentration des Silberions in den komplexen Lösungen sehr gering ist, so ergiebt sich eine vollständige Übereinstimmung.

Man kann dies Ergebnis noch ein wenig näher prüfen. Es ist angegeben worden, dass sich Jodsilber leicht in Cyankalium löst. Dies ist nach der Lehre vom Löslichkeitsprodukt nur möglich, wenn in der Cyankaliumlösung die Konzentration des Silberions kleiner ist, als in der gesättigten wässerigen Lösung des Jodsilbers. Wenn aber dieses Verhältnis besteht, so muss auch die Spannung des Silbers in der Cyankaliumlösung

mehr nach der Zinkseite verschoben erscheinen, als in der Jodkaliumlösung. Dies hat der Versuch in der That gezeigt; in einer mässig konzentrierten silberhaltigen Cyankaliumlösung ergab Silber gegen Zink die Spannung 0·26 V, während sie mit Jodsilber 0·66 V ist.

Silberrhodanid. Das Silberrhodanid, AgSCN, ist dem Chlorid an äusserem Aussehen und Löslichkeit sehr ähnlich. Es entsteht aus seinen Ionen, wenn diese in wässeriger Lösung zusammentreffen, als ein weisser, flockiger Niederschlag.

Da Rhodanion mit Hilfe von Ferriion (S. 585) so leicht erkannt werden kann, so bedient man sich desselben zur analytischen Bestimmung des Silbers. Für diesen Zweck wird die Silberlösung mit einem Ferrisalz (gewöhnlich Eisenalaun) versetzt, mit Salpetersäure angesäuert, und dann lässt man von einer bekannten Lösung von Rhodankalium soviel aus einer Bürette zufliessen, bis sich die rote Färbung des Ferrirhodanids erkennen lässt. Der verbrauchten Menge der Rhodanlösung ist die vorhandene Silbermenge proportional.

Auf die gleiche Weise kann man auch die Halogenionen bestimmen, indem man die Lösungen mit einer gemessenen Menge Silberlösung im Überschusse versetzt und letzteren mit Rhodanlösung zurücktitriert. Während das Verfahren bei Brom- und Jodion keine Schwierigkeit macht, ist bei Chlorion die Reaktion etwas undeutlicher, weil sich bei beendeter Titration die vorhandene Spur überschüssigen Rhodanions mit dem anwesenden Silberchlorid umsetzt, so dass die Eisenfärbung viel schwächer wird. Man kann dies vermeiden, wenn man das Silberchlorid vorher abfiltriert, doch verliert das Verfahren dadurch sehr von seiner Einfachheit.

Komplexe Silberverbindungen. In den vorangegangenen Beschreibungen der Silberverbindungen hat bereits mehrfach von komplexen Verbindungen die Rede sein müssen, welche das Silber bildet. Ähnlich wie beim Quecksilber sind es in erster Linie Stickstoff- und Schwefelverbindungen; die Halogene haben dagegen viel weniger Neigung zur Komplexbildung mit Silber. Denn bei diesen beschränken sich die Anzeichen solcher Bildungen darauf, dass die schwerlöslichen Halogenverbindungen des Silbers in den konzentrierten Lösungen der entsprechenden Alkalisalze sich leichter lösen, als in reinem Wasser, und dass diese Lösungen von Kali nicht gefällt werden. Wohldefinierte Verbindungen sind im festen Zustande kaum bekannt.

Von den stickstoffhaltigen Komplexen sind die Cyanverbindungen bereits (S. 691) abgehandelt. Erwähnung verdienen noch die Ammoniakverbindungen. Versetzt man eine Silberlösung mit Ammoniak, so entsteht zuerst ein Niederschlag von Silberoxyd; dieser löst sich aber leicht in überschüssigem Ammoniak auf, und in der Lösung befindet sich das komplexe Ion $Ag(NH_3)_2$. Durch Eindampfen der Lösung gewinnt man die entsprechenden Salze in fester Gestalt; insbesondere ist das schön krystallisierende Nitrat $Ag(NH_3)_2NO_3$ bekannt. Wegen der Bildung dieses komplexen Ions lösen sich viele schwerlösliche Silbersalze in

Ammoniakflüssigkeit. Da aber auch der Komplex teilweise, wenn auch sehr wenig, in Silberion plus Ammoniak zerfallen ist, so ist diese Lösefähigkeit nicht unbegrenzt. Die gesättigte Lösung des Bromsilbers hat ungefähr eine Konzentration, die der Konzentration des Silberions in den Lösungen der Silberammoniaksalze entspricht, und daher lassen sich bei der Einwirkung des Ammoniaks auf Bromsilber bereits Gleichgewichte beobachten, denn die Löslichkeit zeigt sich begrenzt und wird durch die Anwesenheit des anderen Ions, des Bromions, sehr stark eingeschränkt. Die Löslichkeit des Jodsilbers liegt endlich so tief unter der Konzentration des Silberions in der ammoniakalischen Lösung, dass es von Ammoniak kaum merklich gelöst wird.

Ausser diesem Komplex bestehen anscheinend noch andere in anderen Verhältnissen der Bestandteile, doch ist über sie noch nichts Sicheres bekannt. Jedenfalls ist der angegebene der beständigste.

Silber vertritt ferner sehr gern den Wasserstoff der Imidgruppe NH und bildet entsprechende Komplexe; diese gehören indessen grösstenteils der organischen Chemie an und können hier nicht besprochen werden. Auch der Wasserstoff der Amidgruppe NH_2 wird von Silber vertreten.

Die Löslichkeit der Silberverbindungen in Thiosulfaten beruht gleichfalls auf der Entstehung von Komplexen. Diese lassen sich auffassen als Thiosulfate, in denen Wasserstoff durch Silber vertreten ist, aber in solcher Weise, dass die entstandene salzartige Verbindung nicht wie ein gewöhnliches Salz in Ionen zerfällt, sondern verbunden bleibt. Auf solche Weise wird von den beiden Verbindungsgewichten Wasserstoff der Thioschwefelsäure indessen nur eines vertreten. Da man annimmt, dass eines als Hydroxyl, das andere als Sulfhydryl in der Thioschwefelsäure vorhanden ist, so liegt auch die weitere Annahme nahe, dass das Silber den Wasserstoff des Sulfhydryls ersetzt, da seine Verbindungsfähigkeit mit Schwefel jedenfalls viel entwickelter ist, als die mit Sauerstoff. Danach hätte das hier entstehende Silbersulfation die Formel $AgS.SO_3'$.

Aus den Lösungen, die man durch Sättigung von Natriumthiosulfat mit Silbersalzen erhält, krystallisieren zwei verschiedene Salze aus, ein schwerlösliches, dessen Zusammensetzung der eben gegebenen Formel entspricht, wenn man den Wasserstoff durch Natrium ersetzt, und ein leichtlösliches, welches doppelt soviel Natrium enthält und dessen Natur noch nicht aufgeklärt ist. Die Formeln sind $Na(O.SO_2.SAg)$ und $2\,Na(O.SO_2SAg) + Na_2S_2O_3$.

Der komplexe Charakter der Verbindungen macht sich ausser in den Löslichkeitsverhältnissen noch darin geltend, dass beide einen auffallend süssen Geschmack haben, während sonst die Silberverbindungen unangenehm metallisch schrumpfend schmecken.

Die Entstehung dieser Verbindungen erfolgt bei den Anwendungen des Natriumthiosulfats zur Auflösung schwerlöslicher Silbersalze, die namentlich in der Photographie sehr verbreitet ist. Handelt es sich

darum, das Silber aus ihnen abzuscheiden, so dient am einfachsten ein Alkalisulfid dazu, welches Schwefelsilber aus der Lösung fällt. Die Löslichkeit des Schwefelsilbers ist so gering, dass es auch aus der komplexen Verbindung praktisch vollständig ausfällt.

Ähnlich wie Natriumthiosulfat verhält sich Natriumsulfit; auch ist ein in Wasser schwer lösliches Salz $Na(SO_3)Ag$ bekannt, welches als das Natriumsalz der silberschwefligen Säure betrachtet werden kann.

Metallurgie des Silbers. Das meiste Silber wird als Beimengung des Bleis bei der Herstellung dieses Metalls aus Bleiglanz (S. 665) gewonnen. Um beide Metalle zu trennen, bedient man sich des Unterschiedes in ihrem Verhalten gegen Sauerstoff. Man schmilzt das silberhaltige Blei und setzt es der Einwirkung des Luftsauerstoffs aus; dann oxydiert sich das Blei, dessen Oxyd als „Glätte" abfliesst, und das Silber bleibt zurück. Man erkennt die Beendigung der Trennung am Verschwinden des Überzuges von Bleioxyd und dem Auftreten der metallisch glänzenden Oberfläche des Silbers, des „Silberblicks".

Ist das silberhaltige Blei oder „Werkblei" sehr silberarm, so ist es vorteilhafter, es durch einen Krystallisationsvorgang in reines Blei und eine silberreichere Legierung zu scheiden. Dies geschieht, indem man das geschmolzene Werkblei langsam erkalten lässt. Dann krystallisiert reines Blei aus, und es hinterbleibt eine silberreichere Mutterlauge, ähnlich wie aus einer Salzlösung reines Wasser als Eis auskrystallisiert und eine salzreichere Mutterlauge gebildet wird. Indem man diese Trennung fortsetzt, gelangt man schliesslich zu dem Zustande, dass gleichzeitig das Silber sich auszuscheiden beginnt, d. h. dass die Lösung in Bezug auf Silber gesättigt ist. Dann ist eine weitere Trennung auf diesem Wege unmöglich, da das Gemenge von Blei und Silber, das sich ausscheidet, die gleiche Zusammensetzung hat, wie die Mutterlauge.

Man wendet auch das Teilungsgesetz (S. 237) für den gleichen Zweck an, indem man das Werkblei mit Zink schmilzt. Beide Metalle vermischen sich im flüssigen Zustande fast gar nicht; das Silber ist aber im Zink viel löslicher, als im Blei. Das Werkblei verhält sich also gegen Zink wie eine wässerige Jodlösung gegen Schwefelkohlenstoff (S. 237), und das Silber geht zum grössten Teil in das Zink über. Man lässt die silberreiche Zinkschicht erstarren und hebt sie vom entsilberten Blei ab. Durch Erhitzen in Wasserdampf, wobei das Zink oxydiert wird, oder durch Behandeln mit verdünnten Säuren, wobei es gelöst wird, kann man beide Metalle trennen.

Ausser diesem Verfahren giebt es noch viele andere. Gewisse Silbererze röstet man unter Zusatz von Kochsalz; dadurch geht das Silber in Chlorsilber über, welches man mit einer konzentrierten Kochsalzlösung, mit Ammoniak, Cyankalium oder Natriumthiosulfat ausziehen kann. In anderen Fällen kann man vorhandenes Schwefelsilber durch oxydierendes Rösten in Silbersulfat überführen, welches durch heisses Wasser ausge-

zogen und durch metallisches Kupfer oder Eisen in Silber übergeführt wird. Verschiedene Verfahren beruhen auf der Anwendung des Quecksilbers zum Reduzieren und Ausziehen des Silbers; endlich kann man irgendwie in wässerige Lösung übergeführtes Silber leicht durch den elektrischen Strom metallisch fällen.

Eutektische Gemische. Die eben erwähnte Erscheinung, dass sich aus einem flüssigen Gemische ein Gemenge fester Stoffe ausscheidet, welches dieselbe Zusammensetzung hat, wie die Lösung, ist nicht auf den vorliegenden Fall beschränkt, sondern hat eine allgemeine Geltung. Sie tritt jedesmal ein, wenn sich zwei Stoffe A und B in flüssiger Form nach allen Verhältnissen mischen lassen.

Um die zu übersehen, stellen wir die Zusammensetzung der flüssigen Gemische längs der Linie AB, Fig. 118, dar, indem wir diese im Verhältnis der Stoffmengen teilen, die in der Lösung anwesend sind; A stellt also den reinen Stoff A, B den reinen Stoff B dar und jeder zwischen beiden liegende Punkt ein Gemisch aus beiden. Senkrecht zu AB tragen wir die Temperaturen ab, bei welchen das entsprechende Gemisch mit festem Stoffe im Gleichgewicht ist. Dann ist a der Schmelzpunkt des Stoffes A, und b der von B.

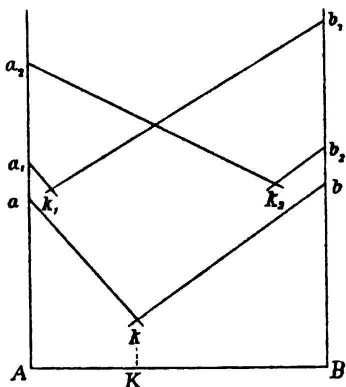


Fig. 118.

Setzt man zu reinem A etwas B hinzu, so fällt der allgemeinen Regel gemäss sein Schmelzpunkt (S. 162), und zwar um so mehr, je mehr B zugesetzt wird. Diese Änderung erfolgt meist proportional der zugesetzten Menge, so dass die entsprechenden Temperaturen durch eine nahezu gerade Linie ak dargestellt werden.

Ganz dieselbe Betrachtung lässt sich auf B anwenden; auch vom Punkte b muss sich eine Gerade nach links absenken, welche die Temperaturen darstellt, bei denen das flüssige Gemisch mit festem B im Gleichgewicht ist, d. h. die Schmelztemperaturen von B in Gegenwart der gemischten Flüssigkeit. Beide Linien werden sich in einem Punkte k schneiden.

Nun ist auf ak die Flüssigkeit mit festem A im Gleichgewicht, auf bk mit festem B. In k ist also die Flüssigkeit mit beiden festen Stoffen im Gleichgewicht, und da sich beide Linien nur in einem Punkte schneiden, giebt es nur ein flüssiges Gemisch, das gleichzeitig mit beiden festen Stoffen im Gleichgewicht ist.

Dies folgt auch aus dem Phasengesetz. Wir haben zwei Stoffe, und im Punkte k sind vier Phasen anwesend, nämlich die Flüssigkeit, die

beiden festen Körper und Dampf[1]). Es besteht also keine Freiheit mehr, und alle Veränderlichen, nämlich Druck, Temperatur und Zusammensetzung, haben bestimmte Werte.

Kühlt man also ein beliebiges flüssiges Gemisch ab, so wird sich von den beiden Stoffen der ausscheiden, welcher in Bezug auf die durch den Punkt k gegebene Zusammensetzung im Überschuss ist. Dies setzt sich unter Sinken der Temperatur so lange fort, bis der Punkt k erreicht ist. Hier scheiden sich beide Stoffe gleichzeitig aus, und zwar in einem solchen Verhältnis, dass der Schmelzpunkt und die Zusammensetzung der Flüssigkeit sich nicht ändert. Ein dem Punkte k entsprechendes Gemenge verhält sich also wie ein einheitlicher Stoff, indem es einen konstanten Schmelzpunkt zeigt, obwohl es ein Gemenge ist. Die Verhältnisse sind sehr ähnlich denen der Säuren von konstantem Siedepunkte (S. 189).

Man nennt ein solches Gemenge von konstantem Schmelzpunkt ein eutektisches Gemenge und den Punkt k den eutektischen Punkt. Der Schmelzpunkt eines eutektischen Gemenges liegt notwendig immer unter dem seiner Bestandteile, und zwar um so tiefer, je näher sich die Schmelzpunkte der beiden reinen Stoffe liegen. Fig. 118, in welcher verschiedene mögliche Fälle eingetragen sind, lässt diese Beziehungen leicht erkennen.

Sechsunddreissigstes Kapitel.

Thallium.

Allgemeines. Das Thallium nimmt eine merkwürdige Mittelstellung zwischen verschiedenen anderen Elementen ein. Vermöge der physikalischen Eigenschaften des freien Elements schliesst es sich dem Blei an, denn es ist wie dieses weich, dehnbar und von hoher Dichte. Sein in Wasser leicht lösliches Hydroxyd gewährt ihm eine Stelle bei den Alkalimetallen, denen es in verschiedenen Verbindungen isomorph ist, seine schwerlöslichen Halogenverbindungen nähern es dem Silber, Kupfer und Quecksilber, und in einer anderen Verbindungsreihe zeigt es Beziehungen zu den dreiwertigen Elementen Aluminium und Eisen.

Thallium ist mittels des Spektroskops entdeckt worden; alle seine Verbindungen zeigen beim Erhitzen in der Bunsenflamme, wo sie sich schnell verflüchtigen, eine grüne Flammenfärbung, die bei spektraler Betrachtung als eine einzige, glänzend grüne Linie erscheint.

Thallium kommt in der Natur spärlich vor, hat sich aber, wie alle Elemente, die man in kleinen Mengen erkennen kann, als ziemlich ver-

---

[1]) Lässt man den Dampf fort, so gewinnt man eine Freiheit, d. h. der Punkt k verschiebt sich (sehr wenig) mit dem Druck.

breitet erwiesen. Man gewinnt es als Nebenprodukt aus dem Schlamm der Schwefelsäurefabriken, welche thalliumhaltige Kiese verarbeiten, sowie als Begleiter des Zinks aus den Zinklaugen. Auf letzterem Wege könnte es in grösseren Mengen gewonnen werden, wenn ein Bedürfnis danach vorhanden wäre.

Das metallische Thallium ist, wie schon erwähnt, dem Blei sehr ähnlich, nur noch weicher. Seine Dichte ist 11·9, sein Schmelzpunkt 290°. Auf Papier macht es einen grauen Strich, der durch Oxydation bald verschwindet. An der Luft laufen frische Flächen des Metalls, die fast silberweiss aussehen, durch Oxydation schnell an. In der Spannungsreihe steht es zwischen Cadmium und Eisen, ist also ein Metall, welches leicht den Wasserstoff aus verdünnten Säuren verdrängt. In der That löst es sich in verdünnten Säuren, die nicht schwerlösliche Salze bilden, z. B. in Schwefelsäure und Salpetersäure auf und wird aus seinen Lösungen durch Zink und Cadmium metallisch gefällt.

Das Thallium bildet zwei Arten elementarer Ionen, ein einwertiges Thalloion $Tl^{\cdot}$ und ein dreiwertiges Thalliion $Tl^{\cdot\cdot\cdot}$. Ersteres bedingt die Ähnlichkeit des Thalliums mit den Alkalimetallen, letzteres die mit dem Aluminium.

Thallosalze entstehen, wenn man das Metall in verdünnten Säuren auflöst, unter Wasserstoffentwickelung. Auch die Lösung in Salpetersäure, die unter Reduktion der letzteren erfolgt (sehr verdünnte Säure giebt Wasserstoff), führt nur zum Thallonitrat. Dagegen kann man durch freies Chlor Thalloverbindungen in Thalliverbindungen überführen.

Thalloion ist farblos, wirkt giftig, dem Blei ähnlich, und lässt sich an der Bildung verschiedener schwerlöslicher Salze, insbesondere des gelben Jodids, erkennen. Durch Alkalihydroxyde und -karbonate wird es nicht gefällt, wodurch es sich von den Ionen aller anderen Schwermetalle unterscheidet.

Thallohydroxyd, $TlOH$, gewinnt man durch Zerlegung des Thallosulfats mit Baryt in Gestalt einer stark basisch reagierenden Lösung, welche ganz ebenso weitgehend wie die Alkalihydroxyde in Thalloion und Hydroxyl dissociiert ist, und daher die gleichen basischen Eigenschaften aufweist. Sie bläut rotes Lackmuspapier, bräunt Curcuma und macht die Haut der Finger beim Benetzen schlüpfrig. Beim Eindampfen erhält man das mit $1\,H_2O$ krystallisierende, gelblich gefärbte Hydroxyd, das im Gegensatz zu den Hydroxyden der Alkalimetalle sehr leicht die Elemente des Wassers verliert und in Thallooxyd oder Thalliumoxydul, Tl_2O, übergeht, welches schwarzbraun gefärbt ist. Die Entwässerung erfolgt schon bei der Temperatur des siedenden Wasserbades, so dass eine Lösung des Hydroxyds beim Eindampfen an den Rändern schwarzbraune Streifen entstehen lässt, die alsbald verschwinden, sowie man die Flüssigkeit über sie bewegt.

Thallosulfat, Tl_2SO_4, krystallisiert wasserfrei in den rhombischen Formen des Kaliumsulfats, mit dem es isomorph ist. Es ist in Wasser

ziemlich löslich. Auch bildet es mit den Sulfaten der dreiwertigen Metalle Doppelsalze, die regulär krystallisieren und sich den Alaunen der Alkalimetalle vollkommen anschliessen. Ebenso vermag es mit den zweiwertigen Sulfaten der Vitriolreihe die entsprechenden monoklinen Doppelsalze zu bilden.

Thallonitrat, $TlNO_3$, krystallisiert gleichfalls wasserfrei, ist in etwa seinem zehnfachen Gewicht Wasser von Zimmertemperatur löslich und schmilzt bei 205°. Durch Vermischen mit anderen Nitraten kann man bei verhältnismässig niedriger Temperatur schmelzende Massen erhalten, die als schwere Flüssigkeiten (festes Thalliumnitrat hat die Dichte 5·8) Anwendung finden können.

Thalliumkarbonat, Tl_2CO_3, ist ein wasserfreies Salz, das sich in seinem zwanzigfachen Gewicht Wasser zu einer basisch reagierenden Flüssigkeit löst. In Wasser, das überschüssige Kohlensäure enthält, löst sich das Salz leichter, doch ist das saure Karbonat in fester Gestalt nicht mit Sicherheit bekannt.

Auch die Phosphate und Borate des Thalloions sind in Wasser löslich, so dass auch in dieser Beziehung sich das Thallium den Alkalimetallen anschliesst.

Thallosulfid oder Thalliumsulfür, Tl_2S, ist ein braunschwarzer Niederschlag, der durch Schwefelwasserstoff in neutralen Thallosalzen entsteht, nicht aber in sauren. Die Löslichkeit und demgemäss die Fällungsverhältnisse stehen denen des Schwefelzinks am nächsten, doch scheint das Thallosulfid noch ein wenig löslicher zu sein. Demgemäss ist auch das gefällte Sulfid in verdünnten Säuren wieder löslich.

Thallochlorid. In seinen Halogenverbindungen schliesst sich das Thallium am nächsten dem Silber an, indem diese Stoffe weisse bis gelbe, schwerlösliche Pulver darstellen, welche lichtempfindlich sind; ihre Löslichkeit nimmt gleichfalls mit steigendem Verbindungsgewicht des Halogens ab.

Thallochlorid oder Thalliumchlorür, $TlCl$, wird als ein weisser, am Licht sich langsam dunkel färbender Niederschlag erhalten, wenn die Ionen des Salzes in Lösungen zusammentreffen. Es braucht etwa sein dreihundertfaches Gewicht Wasser zur Auflösung.

In Ammoniak ist es unlöslich, dagegen löst es sich in Natriumthiosulfat unter Bildung einer komplexen Verbindung auf. Mit löslichen Chloriden komplexe Verbindungen zu bilden, hat es keine Neigung; daher werden die wässerigen Lösungen des Salzes auf Zusatz von Salzsäure oder Chloriden infolge der Vermehrung des Chlorions gefällt. Durch Behandeln mit Chlor unter Wasser geht es in lösliches Thallichlorid über.

Thallobromid oder **Thalliumbromür** ist ein gelbweisser Niederschlag, dessen Löslichkeit bedeutend kleiner ist, als die des Chlorürs, der aber im übrigen ähnliche Eigenschaften hat.

Thalliumjodür fällt auch aus sehr verdünnten Lösungen beim Zusammentreffen seiner Ionen aus als ein gelber Niederschlag, der etwa 15000 Teile Wasser zu seiner Lösung braucht; in Jodkaliumlösung ist es aus bekannten Gründen noch schwerer löslich. Man bedient sich des Jodürs, um Thallium zu erkennen und abzuscheiden. In verdünnten Säuren ist es nicht merklich löslicher als in reinem Wasser, da es das Salz der starken Jodwasserstoffsäure ist (S. 452).

Thalliumfluorür ist im Gegensatze zu den anderen Halogenverbindungen ein leichtlösliches Salz.

Das dreiwertige Thalliion ist etwas gelblich gefärbt und entsteht aus dem Thalloion nur durch ziemlich starke Oxydationsmittel, wie Chlor oder Permanganat. Umgekehrt geht es sehr leicht wieder in Thalloion über.

Thallihydroxyd wird als ein brauner, dem Eisenoxyd ähnlich aussehender Niederschlag erhalten, wenn man lösliche Basen mit einem Thallisalz zusammenbringt. Beim Trocknen nimmt es die Zusammensetzung $TlO(OH)$ an; der frisch hergestellte Niederschlag ist wahrscheinlich $Tl(OH)_3$. Beim Erhitzen verliert das Hydroxyd Wasser und leicht auch Sauerstoff, so dass es in Thallooxyd übergeht. Das Thallioxyd, Tl_2O_3, wird auch erhalten, wenn man Thallosalzlösungen der Elektrolyse unterwirft; es scheidet sich an der Anode als ein schwarzer Überzug ab, kann aber nur schwer von bestimmter Zusammensetzung erhalten werden.

Thallihydroxyd ist eine sehr schwache Base; seine Salze erleiden in wässeriger Lösung starke Hydrolyse und es fällt aus ihnen bei grösserer Verdünnung fast alles Hydroxyd aus, indem die Säure in Lösung bleibt. Am beständigsten ist das Chlorid, das man aus dem Chlorür mit freiem Chlor in Lösung erhält. Das Bromid ist schon weniger beständig, und wenn man das Jodid herzustellen versucht, so erhält man statt dessen ein Gemenge von Jodür und freiem Jod.

Thallisulfat, $Tl_2(SO_4)_3$, vermag mit den Alkalisulfaten Alaune zu bilden. Das Doppelsalz aus Thallosulfat und Thallisulfat, das gleichfalls einen Alaun geben sollte, hat indessen andere Form und anderen Wassergehalt; seine Zusammensetzung ist $Tl.Tl(SO_4)_2.6H_2O$, wo das eine Tl einwertiges und das andere dreiwertiges Thallium bedeutet.

Das Verbindungsgewicht des Thalliums ist $Tl = 204{\cdot}1$.

Siebenunddreissigstes Kapitel.

Wismut.

Allgemeines. Analytisch gehört das Wismut den Metallen der Kupfergruppe an, da es ein in verdünnten Säuren wie in Schwefelalkalien unlösliches Sulfid bildet. Seiner chemischen Verwandtschaft nach ist es aber so nahe mit Antimon und Arsen, die der letzten Gruppe ange-

hören, verbunden, dass es mit diesen zusammen abgehandelt werden muss und daher passend an den Übergang von der einen Gruppe zur anderen gestellt wird. Es hat von diesen Elementen das höchste Verbindungsgewicht; daher sind der allgemeinen Regel nach in ihm die basischen Eigenschaften stärker ausgeprägt, als bei seinen Verwandten, die mit abnehmendem Verbindungsgewicht schnell den metallischen Charakter und die Fähigkeit, basische Oxyde zu bilden, verlieren und schliesslich auf die nichtmetallischen Elemente Phosphor und Stickstoff überleiten, bei denen die säurebildenden Eigenschaften voll entwickelt sind.

Metallisches Wismut ist ein weisses, etwas rötliches Metall von ausgeprägt krystallinischer Beschaffenheit, das brüchig ist, sich nicht strecken lässt und unter dem Hammer zu Pulver zerfällt. Es schmilzt bereits bei 270° und geht in heller Weissglut in einen Dampf über, dessen Dichte zum Normalgewicht 209 führt, die mit dem Verbindungsgewicht zusammenfällt. An der Luft hält es sich unverändert; auch gegen Wasser zeigt es sich widerstandsfähig. Von verdünnten Säuren wird es nicht angegriffen; seine Stellung in der Spannungsreihe ist zwischen Kupfer und Silber, es nähert sich also bereits den edlen Metallen. Es kommt deshalb in der Natur auch schon vielfach in unverbundenem Zustande vor; ausserdem verbunden mit Schwefel als Wismutglanz. Salpetersäure löst Wismut leicht unter Entwickelung von Stickoxyd.

Wismut legiert sich leicht mit anderen Metallen, wobei dem allgemeinen Gesetz gemäss der Schmelzpunkt sinkt. Durch Zusatz von Blei, Zinn und Cadmium erzielt man Legierungen, welche sich schon unterhalb 100°, also in siedendem Wasser, verflüssigen.

Das Verbindungsgewicht des Wismuts ist durch Wägung des Metalls und des daraus gewonnenen Oxyds bestimmt worden. Es ist nicht ganz sicher bekannt und soll Bi = 208·5 gesetzt werden.

Wismution. Wismut bildet eine Art von elementaren Ionen, das dreiwertige Wismution $Bi^{\cdot\cdot\cdot}$. Dies ist fast das einzige Ion, das sich vom Wismut ableitet, denn die Neigung dieses Metalls, Komplexe zu bilden, ist äusserst gering, und ausser einigen organischen Ionen, in denen Wismut enthalten ist, sind kaum weitere bekannt.

Wismution ist farblos und bildet mit Hydroxyl eine äusserst schwache Base. Die Erscheinung der Hydrolyse ist infolgedessen bei den Wismutsalzen so ausgeprägt, dass sie als ein analytisches Kennzeichen angesehen werden kann. Da die basischen Verbindungen, die sich hierbei bilden, in Wasser schwerlöslich sind, so werden die Wismutsalze durch blosses Verdünnen mit Wasser gefällt; durch Zusatz von Säuren wird der Niederschlag wieder gelöst.

Das bekannteste Wismutsalz ist das Nitrat, das in Gestalt wasserhaltiger Krystalle, $Bi(NO_3)_3 . 5H_2O$, erhalten wird, wenn man die Lösung von Wismut in Salpetersäure zur Krystallisation bringt. Diese Krystalle sondern, wenn sie mit Wasser übergossen werden, ein schneeweisses krystallinisches Pulver von basischem Nitrat, $Bi(OH)_2NO_3$, ab,

welches als Bismutum subnitricum medizinische Verwendung findet. Die abgespaltene Salpetersäure geht in die Lösung über und bewirkt, dass ein anderer Teil des Wismutsalzes im gelösten Zustande bleiben kann. Es besteht also in der Lösung in Bezug auf den Niederschlag des basischen Salzes ein chemisches Gleichgewicht, dadurch gekennzeichnet, dass durch das Wasserstoffion der freien Säure die Konzentration des Hydroxyls aus dem Wasser so klein gemacht wird, als zur Erreichung des Löslichkeitsproduktes des basischen Salzes erforderlich ist.

Durch überschüssige lösliche Basen wird aus den Lösungen Wismuthydroxyd, $Bi(OH)_3$, ausgeschieden. Es ist ein weisser Niederschlag, der weder in Ammoniak noch in Kalilauge löslich ist. Ersteres rührt von der äusserst geringen Entwickelung seiner basischen Eigenschaften her; letzteres zeigt, dass es auch nicht in messbarem Betrage Wasserstoffion abspalten und ein sauerstoffhaltiges Anion bilden kann, wie dies viele andere schwache Basen thun.

Durch Erhitzen verliert das Hydroxyd Wasser und geht in Wismutoxyd, Bi_2O_3, über, ein gelbes Pulver, das bei hoher Temperatur rotbraun wird, schmilzt und beim Abkühlen krystallinisch erstarrt.

Wismutsulfat, $Bi_2(SO_4)_3$, wird in unreinem Zustande beim Erhitzen von Wismut mit konzentrierter Schwefelsäure erhalten; durch Behandeln mit Wasser geht es in das schwerlösliche basische Sulfat $Bi_2(OH)_4(SO_4)$ über. Mit Kaliumsulfat bildet es ein gut gekennzeichnetes Doppelsalz $KBi(SO_4)_2$.

Wenn man Natriumthiosulfat zu Wismutsalzen fügt, so entsteht eine klare Flüssigkeit, die langsam durch Zersetzung Schwefelwismut fallen lässt. Sie enthält wahrscheinlich das Natriumsalz einer komplexen Wismutthioschwefelsäure, denn beim Zusatz von Kaliumsalzen fällt ein sehr schwerlöslicher Niederschlag von $K_3Bi(S_2O_3)_3 + H_2O$ aus, den man als das Kaliumsalz der genannten Säure ansehen kann. Genauere Untersuchungen, ob hier ein komplexes wismuthaltiges Ion vorliegt (was wahrscheinlich ist), fehlen noch. Man hat den Niederschlag, der von gelber Farbe ist, als ein Mittel zur Erkennung und Abscheidung des Kaliums vorgeschlagen.

Wismutchlorid, $BiCl_3$, entsteht sehr leicht aus Wismut und freiem Chlor, die sich unter erheblicher Wärmeentwickelung miteinander verbinden. Es ist ein weisser, weicher, doch krystallinischer Stoff, der sich mit überschüssigem Wismut sehr dunkel färbt; dies deutet auf die Bildung einer niedrigeren Chlorverbindung, vielleicht BiCl, doch ist kein solcher Stoff in reinem Zustande hergestellt worden. Mit Wasser scheidet das Chlorid alsbald einen schneeweissen Niederschlag von basischem Chlorid, oder vielmehr dessen Anhydrid Wismutoxychlorid, BiOCl, ab. Der Stoff hat eine gewisse Ähnlichkeit mit den einwertigen Chloriden des Silbers und Quecksilbers, sowohl in seinem äusseren Ansehen, seiner Schwerlöslichkeit, wie in der Eigenschaft, sich am Lichte grau zu färben. Man kann diese Ähnlichkeit schematisch dadurch hervortreten lassen,

dass man in dieser und den ähnlichen Verbindungen des Wismuts das einwertige Ion $BiO^{\cdot}$, das man Bismutyl genannt hat, annimmt. Doch ist dies zunächst nur eine formale Annahme, da noch keine Nachweise für die wirkliche Existenz eines solchen Ions in der Lösung vorliegen.

Das Wismutoxychlorid, $BiOCl$, ist so schwer löslich in Wasser, dass man es benutzen kann, um Wismut abzuscheiden. Es ist dazu nur erforderlich, Chlorion in irgend welcher Gestalt in die Lösung zu bringen, und diese dann zu verdünnen. Die Verdünnung muss um so weiter getrieben werden, je saurer die Flüssigkeit von vornherein war; es ist also ratsam, die überschüssige Säure durch irgend eine Base fortzunehmen, wenn man das Verfahren anwendet.

Sehr ähnlich dem Chlorid ist das Bromid des Wismuts, welches auch ein sehr schwer lösliches Oxybromid von weisser Farbe bildet.

Wismutjodid wird aus den Elementen oder durch Fällen von Wismutsalzen mit sehr überschüssigem Jodkalium als ein schwarzroter krystallinischer Stoff erhalten, der durch Wasser viel langsamer zersetzt wird, als die anderen Halogenverbindungen. Durch viel Wasser entsteht Wismutoxyjodid, ein schön rotes Pulver.

In Jodwasserstoff löst sich Wismutjodid auf und bildet die Wismutjodwasserstoffsäure, $HBiJ_4 . 4 H_2O$. Mit den Jodiden der Alkalimetalle erhält man die Salze dieser Säure, von denen das Kaliumsalz, $KBiJ_4$, in Gestalt rubinroter Blättchen bekannt ist. Das komplexe Anion der Wismutjodwasserstoffsäure BiJ_4' ist indessen ziemlich wenig beständig und zerfällt durch viel Wasser in Wismutoxyjodid und freie Jodwasserstoffsäure.

Wismutsulfid, Bi_2S_3, wird beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in Wismutlösungen als ein schwarzbrauner Niederschlag erhalten. Krystallinisch gewinnt man es, wenn man metallisches Wismut mit etwas Schwefel zusammenschmilzt; das entstandene Schwefelwismut löst sich in dem Metall auf und scheidet sich beim Erkalten in Drusen ab. In der Natur kommt es als Wismutglanz vor und wird durch Rösten und Reduzieren des entstandenen Oxyds mit Kohle auf Wismut verarbeitet.

Schwefelwismut ist in verdünnten Säuren unlöslich, löst sich dagegen beim Erhitzen mit konzentrierter Salzsäure unter Schwefelwasserstoffentwickelung auf. In Schwefelalkalien zeigt es keine merkliche Löslichkeit, im Gegensatz zu den Schwefelverbindungen seiner nächsten Verwandten, des Antimons und Arsens. Dagegen kann man durch Zusammenschmelzen von Schwefelwismut mit Schwefelalkalien schön krystallisierte, metallisch glänzende Verbindungen $KBiS_2$ und $NaBiS_2$ erhalten, die sich aber schnell an der Luft oxydieren.

Andere Verbindungen. Oben wurde erwähnt, dass ein niederes Chlorid des Wismuts wahrscheinlich ist, doch ist es nicht als reiner Stoff bekannt. Auch eine entsprechende Sauerstoffverbindung Bi_2O_2 ist als vorhanden angegeben worden. Man erhält sie als ein dunkelbraunes Pulver beim vorsichtigen Behandeln von Wismuthydroxyd mit reduzierenden Stoffen.

Eine höhere Sauerstoffverbindung des Wismuts, Bi_2O_5, oder **Wismutpentoxyd** gewinnt man aus dem Hydroxyd durch Behandeln mit starken Oxydationsmitteln. Auch oxydiert sich ein Gemenge von Wismutoxyd mit Kali oder Natron beim Schmelzen an der Luft zu einer braunen Masse, die beim Behandeln mit Wasser alkalihaltiges Wismutpentoxyd hinterlässt. In der braunen Schmelze existiert möglicherweise das Alkalisalz einer Wismutsäure; in wässeriger Lösung kann man indessen derartige Salze nicht erhalten, da sie sofort hydrolytisch gespalten werden. Das Wismutpentoxyd erscheint als ein schweres, braunes Pulver oder als Hydrat von roter Farbe, ist in Säuren oder Basen unlöslich und wird durch Salzsäure unter Chlorentwickelung zu Trichlorid gelöst.

Achtunddreissigstes Kapitel.

Antimon.

Allgemeines. Mit dem Antimon beginnen wir die Betrachtung der Metalle der Zinngruppe, in welcher eine Anzahl von Elementen zusammengefasst wird, die verschiedenen natürlichen Familien angehören und entsprechende Untergruppen bilden. Ihr gemeinsames Kennzeichen ist eine vorwiegend entwickelte Neigung, saure Verbindungen an Stelle der basischen bei den anderen Metallen zu bilden. Ihre Oxyde, namentlich die sauerstoffreicheren, verhalten sich als die Anhydride von Säuren, und ihre Schwefelverbindungen lösen sich in den Lösungen der Schwefelalkalien auf, indem sie Thiosalze (s. w. u.) bilden. Das letztere Kennzeichen, das für die analytische Chemie wichtig ist, hat zur Bildung der Gesamtgruppe Anlass gegeben und die hier stattfindenden Verhältnisse werden alsbald eingehender erörtert werden.

Gemäss den mannigfaltigen und verzweigten Verwandtschaftsverhältnissen, die zwischen den Elementen bestehen, werden wir vielfache Beziehungen zu anderen Gruppen wiederfinden, und es wäre möglich, verschiedene hier betrachtete Elemente früher besprochenen anzuschliessen. Indessen lässt sich eine nach allen Richtungen ausreichende Systematik eben wegen der Mannigfaltigkeit der Beziehungen nicht herstellen, und so sind für die hier eingehaltene Anordnung wesentlich didaktische Rücksichten massgebend gewesen.

Antimon. Das Antimon schliesst sich einerseits dem Wismut an, andererseits dem Arsen und Phosphor. Es bildet also einen Übergang zwischen Metallen und Nichtmetallen, steht indessen noch wesentlich auf der Seite der Metalle.

Antimon ist ein grauweiss glänzendes Metall von der Dichte 6·7, das aus dem Schmelzflusse ausgeprägt krystallinisch erstarrt und bei

allen Temperaturen so brüchig ist, dass man es leicht zu Pulver reiben oder stampfen kann. Es schmilzt bei 440° und verflüchtigt sich bei hoher Temperatur. Der Dampf zeigt ein veränderliches Normalgewicht, das um 290 liegt. Die Zahl entspricht keiner einfachen Formel, sondern liegt zwischen Sb_2 und Sb_3; wahrscheinlich handelt es sich also um ein Gemenge verschiedener Arten Dampf, vielleicht Sb_4 und Sb.

Antimon steht in der Spannungsreihe neben Wismut, zersetzt also verdünnte Säuren nicht und hält sich auch an der Luft unverändert. Beim Erhitzen oxydiert es sich leicht; ein auf Kohle vor dem Lötrohre

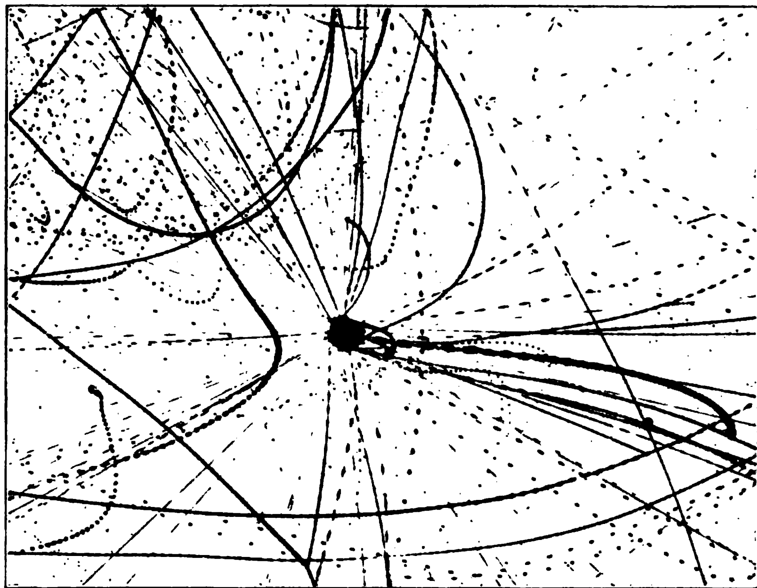


Fig. 119.

geschmolzenes Antimonkügelchen bleibt auch nach Entfernung der Flamme einige Zeit glühend, indem es zu Antimonoxyd verbrennt. Wirft man ein Kügelchen von stark erhitztem Antimon auf ein Papier mit aufgebogenen Rändern, so hüpft es unter Verbrennen darüber fort und hinterlässt sehr regelmässig gezeichnete, hyperbelförmige Spuren, Fig. 119.

Ausser dem gewöhnlichen Antimon ist noch eine andere Form von geringerer Beständigkeit bekannt, welche man als silberweisses Metall von der Dichte 5.78 erhält, wenn man eine konzentrierte Lösung von Antimonchlorid in Salzsäure langsam durch den elektrischen Strom zersetzt. Durch Ritzen mit einem spitzen Körper zerstäubt das abgeschiedene Metall unter schwacher Explosion, wobei sich reichlich Wärme entwickelt

und gewöhnliches graues Antimon entsteht. Dies allotrope Metall ist nicht rein, sondern enthält Antimonchlorid eingeschlossen, dessen Menge mit den Versuchsumständen veränderlich ist.

Antimonionen. Antimon kann Verbindungen des dreiwertigen und des fünfwertigen Typus bilden, von denen indessen nur der erste ein basisches Hydroxyd giebt, während das Hydroxyd des zweiten Typus eine Sauerstoffsäure ist. Beide zeigen die basischen bez. sauren Eigenschaften nur in sehr geringem Grade und die Anzahl wohlcharakterisierter Salze des Antimons ist daher nicht gross.

Die Verbindungen des dreiwertigen Typus sind die bekannteren und beständigeren; sie sind die einzigen, welche in der Natur vorkommen. Die des fünfwertigen Typus entstehen aus den ersten durch starke Oxydationsmittel und werden leicht wieder reduziert.

Die Existenz eines dreiwertigen Antimonions $Sb^{\cdot\cdot\cdot}$ ist zwar wahrscheinlich, da es Lösungen von Antimonsalzen giebt, welche sich im allgemeinen wie Salze verhalten. Doch erfahren diese Salze, welche sich von der Base Antimonhydroxyd, $Sb(OH)_3$, ableiten, starke Hydrolyse im Wasser, und klare Lösungen können nur bei grossem Säureüberschusse erhalten werden. Deshalb kennt man die Eigenschaften des dreiwertigen Antimonions nicht sehr genau, und es ist darüber nur zu sagen, dass es farblos ist und auf den Organismus der höheren Tiere eine starke Giftwirkung ausübt. In geringen Mengen wirkt es brechenerregend.

Antimonhydroxyd, $Sb(OH)_3$, wird durch Hydrolyse der Antimonsalze als weisser Niederschlag erhalten, der leicht Wasser verliert und in das Anhydrid Sb_2O_3 oder Antimonoxyd übergeht. Durch Behandeln mit konzentrierten Säuren kann man es in Salze überführen; beim Verdünnen mit Wasser zerfallen diese wieder. In Alkalilaugen löst es sich auf; es ist also fähig, auch Wasserstoffion abzuspalten und als Säure zu wirken, ähnlich wie die Thonerde. Die entstehenden Salze sind Reduktionsmittel und fällen z. B. Silber aus seinen Salzen metallisch.

Das Antimonoxyd Sb_2O_3 krystallisiert leicht und erweist sich als dimorph, indem es entweder regulär oder rhombisch krystallisiert. Die erste Form hat die Dichte 5·3, die letztere 5·6. Welche von beiden Formen die beständigere ist, hat man noch nicht festgestellt, doch scheint es die rhombische zu sein, da diese in der Natur viel reichlicher vorkommt. Beide sind jedenfalls beständiger als das Hydroxyd, da dieses auch unter Wasser sich in krystallisiertes Oxyd verwandelt.

Antimonchlorür oder Antimontrichlorid, $SbCl_3$, erhält man aus metallischem Antimon und Chlor, wenn man ersteres im Überschuss anwendet; wohlfeiler durch Erhitzen von Schwefelantimon mit konzentrierter Salzsäure, wobei Schwefelwasserstoff entweicht. Die wässerige Lösung wird eingedampft und destilliert; es geht dann wasserfreies Antimontrichlorid über. Die auffallende Thatsache, dass das Chlorid hierbei nicht in Salzsäure und Antimonoxyd zerfällt, wie es z. B. das Aluminiumchlorid thut, obwohl Thonerde eine stärkere Base ist, beruht wahr-

scheinlich darauf, dass Antimonchlorid in konzentrierter Lösung sehr wenig in seine Ionen zerfallen ist und daher der Hydrolyse entsprechend weniger unterliegt.

Antimontrichlorid wird als eine weisse, krystallinische, halbfeste Masse (Antimonbutter) erhalten, welche leicht schmilzt und bei 220° siedet. Mit Wasser zersetzt sie sich, indem sich schwerlösliche Oxychloride abscheiden, deren Zusammensetzung von der Wassermenge abhängig ist, indem sie um so weniger Chlor enthalten, je grösser die Wassermenge war.

Unter diesen ist die Verbindung $Sb_4O_5Cl_2$ als krystallinischer Stoff am besten charakterisiert, doch zerfällt auch sie bei weiterem Behandeln mit Wasser in Antimonoxyd und Salzsäure.

Mit Salzsäure verbindet sich das Antimonchlorür zu einer komplexen Antimonchlorwasserstoffsäure, deren Salze man durch Zusammenkrystallisieren von löslichen Chloriden mit Antimonchlorid gewinnt. Die Zusammensetzung dieser Salze entspricht verschiedenen Typen, und es ist nicht festgestellt, ob es sich um verschiedene komplexe Säuren, oder teilweise um Doppelsalze handelt. Der häufigste Typus ist M_3SbCl_6 mit dem dreiwertigen Anion $SbCl_6'''$.

Antimontribromid, $SbBr_3$, wird unter starker Erhitzung beim Zusammenbringen der Elemente erhalten. Es ist in seinen Eigenschaften dem Trichlorid sehr ähnlich und zerfällt wie dieses durch Wasser in basische Bromide und freien Bromwasserstoff. Der Siedepunkt liegt bei 270°, der Schmelzpunkt bei 95°.

Antimontrijodid, SbJ_3, wird aus den Elementen beim Erwärmen erhalten und krystallisiert in drei verschiedenen Formen, deren gegenseitige Beständigkeitsverhältnisse noch nicht festgestellt worden sind. Die Farbe der Krystalle ist je nach der Form dunkelrot oder grüngelb; der Schmelzpunkt der bei höherer Temperatur beständigen ist 167°, der Siedepunkt 400°; der Dampf des Trijodids ist schön scharlachrot. Mit Wasser zersetzt es sich nach Art der anderen Halogenverbindungen, die antimonhaltige Lösung, welche dabei entsteht; ist gelb gefärbt, was auf die Anwesenheit von nichtdissociiertem Jodid in der wässerigen Lösung schliessen lässt. Der Niederschlag von Oxyjodid ist rot bis gelb gefärbt und um so heller, je weniger Jod er enthält.

Mit den löslichen Jodiden vereinigt sich das Antimontrijodid zu komplexen Salzen, die meist dem Typus $MSbJ_4$ mit dem Anion SbJ_4' angehören.

Antimontrifluorid, $SbFl_3$, ist eine dem Trichlorid ähnliche weisse Masse, die sich in Wasser ohne Abscheidung von Niederschlägen auflösen lässt. Dies rührt wahrscheinlich von sehr geringer elektrolytischer Dissociation des Fluorids her. Mit den Alkalifluoriden sind komplexe Salze bekannt.

Antimontrisulfid. Die Verbindung Sb_2S_3 kommt in der Natur als das verbreitetste Antimonerz vor und wird nach der Form ihrer Krystalle Spiessglanz genannt. Es ist ein metallisch glänzender,

grauer, in langen Nadeln krystallisierter Stoff, der leicht schmilzt und beim Erhitzen an der Luft unter Verbrennung des Schwefels in Antimonoxyd übergeht.

Aus Lösungen des dreiwertigen Antimons wird durch Schwefelwasserstoff das Trisulfid in Gestalt eines gelbroten, nicht krystallinischen Niederschlages gefällt, der beim schwachen Erhitzen in graues krystallinisches Schwefelantimon übergeht. Umgekehrt giebt Spiessglanz beim schnellen Abkühlen seiner Schmelze eine amorphe Masse, die mit dunkelroter Farbe durchscheinend ist und beim Pulvern gelbrot wird. Es liegt hier also ein ähnliches Verhältnis vor, wie zwischen amorphem und krystallinischem Schwefel, indem die amorphe Form die unbeständigere ist; nur ist die Geschwindigkeit der Umwandlung bei gewöhnlicher Temperatur so gering, dass sie nicht zur Beobachtung gelangt.

Schwefelantimon ist in verdünnten Säuren nicht merklich löslich; in starker Salzsäure löst es sich unter Entwickelung von Schwefelwasserstoff. Daher wird Antimon aus saurer Lösung durch Schwefelwasserstoff gefällt, vorausgesetzt, dass die Lösung in Bezug auf die Säure verdünnt ist. Wenn man Schwefelantimon in konzentrierter Salzsäure zur Lösung gebracht hat, und man verdünnt die schwefelwasserstoffhaltige Flüssigkeit mit Wasser, so fällt ein Niederschlag von gelbrotem Schwefelantimon. Die auffallende Erscheinung, dass durch Verdünnen mit Wasser ein (nicht hydrolytischer) Niederschlag erzeugt wird, erklärt sich daraus, dass das in konzentrierter Lösung vorhandene Antimontrichlorid das Antimon fast nur als nichtdissociierte Verbindung (S. 709) enthält; das zur Reaktion mit dem Schwefelwasserstoff erforderliche Antimonion entsteht erst beim Verdünnen.

In Schwefelalkalien, insbesondere den Polysulfiden, löst sich Schwefelantimon leicht auf. Es entsteht dabei, wenn überschüssiger Schwefel zugegen ist, eine Verbindung der fünfwertigen Reihe, und die Reaktion wird später eingehender besprochen werden.

Auch in konzentrierten und heissen Lösungen der Alkalihydroxyde und -karbonate löst sich Schwefelantimon; beim Abkühlen und Verdünnen fällt es wieder in Gestalt eines braunen Pulvers aus. Dieser Niederschlag hat unter dem Namen Kermes früher eine medizinische Anwendung gehabt; da er aber ein wechselndes Gemisch von amorphem Antimonsulfid und Antimonoxyd ist, so ist auch seine medizinische Wirkung je nach der Darstellung verschieden. Die hierbei stattfindende Reaktion ist nicht genügend aufgeklärt; es handelt sich wesentlich um die Bildung der Alkalisalze des Antimonoxyds (S. 708) und der entsprechenden des Antimontrisulfids, die in konzentrierter und heisser Lösung bestehen, während beim Abkühlen und Verdünnen das Gleichgewicht sich wieder im entgegengesetzten Sinne, d. h. unter Rückbildung von Antimonsulfid verschiebt.

Man bedient sich der Fällung der Antimonverbindungen durch Schwefelwasserstoff zur Erkennung und Bestimmung des Antimons. Da

der amorphe Niederschlag auch nach dem Trocknen bei 100° noch merkliche Mengen Wasser enthält, so verwandelt man ihn bei quantitativen Bestimmungen durch vorsichtiges Erhitzen unter Sauerstoffabschluss (in einem Strome von Kohlendioxyd) in die graue, krystallinische Form, die von konstanter Zusammensetzung ist.

Der natürliche Spiessglanz dient zur Gewinnung von metallischem Antimon. Die rote amorphe Form findet als Antimonzinnober Anwendung zum Färben; die roten vulkanisierten Gummiwaren sind mit Schwefelantimon gefärbt.

Komplexe Antimonverbindungen. Das dreiwertige Antimon hat in sehr ausgeprägtem Masse die bereits an anderen Hydroxyden erwähnte Fähigkeit, mit organischen Verbindungen, welche mehrere Hydroxylgruppen enthalten, komplexe Verbindungen zu bilden. Die wichtigste unter diesen ist die Verbindung mit Weinsäure, die zu einer Antimonylweinsäure führt, welche im Gegensatz zu den gewöhnlichen Antimonverbindungen durch Wasser nicht hydrolytisch gespalten wird und daher Lösung und Verdünnung ohne Abscheidung basischer Stoffe gestattet. Die genaue Erörterung dieser Verbindungen muss der organischen Chemie vorbehalten bleiben; hier sind sie nur erwähnt worden, weil man in der analytischen Chemie sich der Weinsäure bedient, um klare verdünnte Lösungen von Antimonsalzen herzustellen. Es genügt für diesen Zweck der Zusatz einer Lösung von Weinsäure zu der Flüssigkeit; die Bildung der komplexen Verbindung geht so schnell vor sich, dass das Resultat in wenigen Augenblicken eintritt. Durch Schwefelwasserstoff wird aus solchen Lösungen Antimontrisulfid gefällt; ein Zeichen dafür, dass der Komplex genügend in seine Bestandteile zerfallen ist, um das Löslichkeitsprodukt des Antimonsulfürs zu überschreiten.

Antimonpentachlorid. Durch Oxydationsmittel gelangt man von den Verbindungen des dreiwertigen Antimons zu denen des fünfwertigen. Leitet man Chlor zu Antimontrichlorid, so entsteht eine schwere, an der Luft rauchende Flüssigkeit; man erhält sie auch aus Antimon und Chlor, wenn man letzteres im Überschusse anwendet. Bei 140° beginnt sie zu sieden, und die Messung der Dampfdichte ergiebt, dass sie zum grösseren Teile unzersetzt in Dampfgestalt besteht. Indessen wird sehr leicht Chlor abgespalten und schon bei fortgesetztem Sieden entweicht so viel davon, dass ein erheblicher Rückstand an Trichlorid nachbleibt. Insgesamt verhält sich also die Verbindung dem Phosphorpentachlorid ähnlich (S. 366), nur ist sie etwas beständiger.

Mit Wasser verbindet sich das Antimonpentachlorid zu verschiedenen Hydraten, die sich indessen nur bilden, wenn man wenig Wasser damit zusammenbringt und die auch mit wenig Wasser sich zu klaren Lösungen vereinigen; in viel Wasser aufgelöst, erleidet es vollständige Hydrolyse unter Abscheidung von schwerlöslicher Antimonsäure. Mit Chlorwasserstoff verbindet es sich zu einem ziemlich beständigen kry-

stallinischen, in wenig Wasser unzersetzt löslichen Stoff von der Zusammensetzung $H_5SbCl_{10} . 10H_2O$.

Ein Antimonpentabromid ist noch nicht bekannt; auch das Pentajodid ist zweifelhaft.

Antimonsäure. Durch Zersetzen des Antimonpentachlorids mit viel Wasser gewinnt man die Antimonsäure, $Sb(OH)_5$, bez. deren Anhydride. Wegen der Beziehung des Antimons zum Phosphor würde man das Bestehen einer Orthoantimonsäure, H_3SbO_4, einer Pyroantimonsäure, $H_4Sb_2O_7$, und einer Metaantimonsäure, $HSbO_3$, erwarten; indessen sind hier die Unterschiede bei weitem nicht so klar und bestimmt, wie bei den Phosphorsäuren.

Der Niederschlag aus dem Antimonpentachlorid hat nach dem Trocknen an der Luft etwa die Zusammensetzung der Orthoantimonsäure und stellt ein weisses Pulver dar, das in Wasser sehr wenig löslich ist, in Kalilauge sich dagegen leicht auflöst; mit Natron bildet es ein fast unlösliches Salz, in das sich die Säure beim Übergiessen mit Natronlauge verwandelt. Die Zusammensetzung dieses Salzes, das sich auch aus den anderen Formen der Antimonsäure[1] ziemlich schnell bildet, ist $Na_2H_2Sb_2O_7$, es ist also ein saures Salz der Pyroantimonsäure. Wegen seiner Schwerlöslichkeit kann es als Erkennungsmittel für Natriumverbindungen gebraucht werden.

Das zu diesem Zwecke dienende Reagens wird aus dem Kaliumsalze der Metaantimonsäure, $KSbO_3$, gewonnen, welches man erhält, wenn man Antimon mit Salpeter erhitzt; der Sauerstoff des Salpeters dient zur Überführung des Antimons in Antimonsäure. Beim Behandeln mit etwas Wasser geht dieses Salz in das saure Pyroantimoniat über, $2KSbO_3 + H_2O = K_2H_2Sb_2O_7$, welches als Reagens dient.

Die verschiedenen Antimonsäuren verlieren schon bei sehr gelindem Erwärmen Wasser und gehen in das Antimonpentoxyd, Sb_2O_5, über, welches ein gelbliches, beim Erhitzen dunkler werdendes Pulver darstellt. Bei stärkerem Erhitzen verliert es Sauerstoff, und es bleibt eine Verbindung von der Zusammensetzung SbO_2 oder Sb_2O_4 nach. Man erhält denselben Stoff, wenn man Antimon mit Salpetersäure oxydiert, in Gestalt eines in der Säure nicht löslichen, weissen Rückstandes. Man hat ihn früher antimonige Säure genannt; indessen ist er wohl eher als antimonsaures Antimonoxyd aufzufassen, falls er überhaupt als eine bestimmte Verbindung angesehen werden darf; seine Zusammensetzung ist mit der Temperatur etwas veränderlich.

Antimonpentasulfid und die Thioantimoniate. Wie S. 710 erwähnt wurde, löst sich Schwefelantimon in den löslichen Polysulfiden

---

[1]) Durch eine unglückliche ältere Namengebung ist das charakteristische Natriumsalz früher als metaantimonsaures Natron bezeichnet worden, und dieser Name findet sich auch gelegentlich noch in der heutigen Litteratur. Er sollte baldigst ausser Gebrauch gesetzt werden.

der Alkalien und des Antimons leicht auf, und aus den Lösungen lassen sich wohlkrystallisierte Salze gewinnen, in denen eine Verbindung von Antimon und Schwefel das Anion bildet. Am bekanntesten von diesen Salzen ist die Natriumverbindung Na_3SbS_4, welche man in Gestalt blassgelber Tetraëder mit $9\,H_2O$ Krystallwasser erhält, wenn man Natriumsulfid (oder Natron), Schwefel und Schwefelantimon miteinander kocht und die filtrierte Lösung erkalten lässt. Nach ihrem Entdecker heisst sie das Schlippesche Salz.

Wie in der Formel ersichtlich gemacht ist, ist es das Natriumsalz des Thioantimonions SbS_4''', welches dem der Orthoantimonsäure entspricht, nur dass es Schwefel an der Stelle von Sauerstoff enthält. Bereits bei früherer Gelegenheit (S. 421) ist uns bei der Thiokohlensäure eine solche Verbindung entgegengetreten, und es sind dort die vorhandenen Beziehungen erläutert worden.

In der hier zusammengefassten Klasse von Metallen ist nun die Bildung derartiger Thioionen eine ganz allgemeine Erscheinung, und die Löslichkeit ihrer Sulfide in den Alkalisulfiden beruht auf der Bildung löslicher Alkalisalze solcher Thioionen.

Wie bei den Sauerstoffsäuren haben die höheren, d. h. schwefelreicheren Verbindungen eines gegebenen Metalls den stärker sauren Charakter. Darum ist Antimontrisulfid in den verdünnten Lösungen der Alkalimonosulfide nur sehr wenig löslich, löst sich aber leicht in den gelben Lösungen, welche Polysulfide enthalten. Im ersten Falle würde sich ein Salz der thioantimonigen Säure bilden müssen; eine solche Säure besteht aber nicht, und die ihr entsprechenden salzartigen Verbindungen, die teilweise in konzentrierten Lösungen entstehen, werden durch Wasser zersetzt. Dagegen ist die Thioantimonsäure in ihren Salzen sehr beständig, und diese bilden sich alsbald, wenn der dazu erforderliche Schwefel dem vorhandenen Polysulfid entnommen werden kann.

Die freie Thioantimonsäure, H_3SbS_4, ist nicht bekannt. Bringt man in die Lösung eines ihrer Salze Wasserstoffion, so entsteht an ihrer Stelle Schwefelwasserstoff und Antimonpentasulfid: $2\,H_3SbS_4 = Sb_2S_5 + 3\,H_2S$. Der Vorgang entspricht ganz der Bildung eines Anhydrids unter Abscheidung von Wasser, nur dass an Stelle des Wassers bei der Thiosäure Schwefelwasserstoff tritt.

Das auf solche Weise zu gewinnende Antimonpentasulfid ist dem äusseren Ansehen nach dem amorphen Antimontrisulfid sehr ähnlich und zerfällt sehr leicht in Trisulfid und Schwefel, so dass man aus dem Produkt je nach der vorangegangenen Behandlung verschiedene Mengen Schwefel mit Schwefelkohlenstoff ausziehen kann. Es ist nicht nur in den Monosulfiden der Alkalimetalle löslich, sondern auch in den Hydroxyden; im letzteren Falle bildet sich in der Lösung neben Thioantimoniat auch Antimoniat, bez. es entstehen die Salze einer Antimonsäure, in welcher nur ein Teil des Sauerstoffs durch Schwefel ersetzt ist. Sogar die Alkalikarbonate lösen, wenn auch etwas schwieriger. Das aus

dem Schlippeschen Salze gefällte Pentasulfid findet als „Goldschwefel“ medizinische Anwendung.

Die Lösungen der Thioantimoniate geben mit den Salzen der Schwermetalle meist Niederschläge, die in Wasser praktisch unlöslich und gelb, rot bis schwarz gefärbt sind. In diesen Verbindungen sind, wie im Schlippeschen Salze, drei Verbindungsgewichte Wasserstoff der Thioantimonsäure durch Metall vertreten.

Antimonwasserstoff. Die Verwandtschaft des Antimons mit Stickstoff und Phosphor tritt besonders deutlich in seiner Fähigkeit zu Tage, mit Wasserstoff eine gasförmige Verbindung SbH_3 zu bilden, die nach demselben Typus zusammengesetzt ist, wie Ammoniak und Phosphorwasserstoff. Allerdings hat diese Verbindung keinerlei basische Eigenschaften; doch da diese schon beim Phosphorwasserstoff so gut wie vollständig verschwunden waren, so liegt darin kein wesentlicher Unterschied.

Man erhält den Antimonwasserstoff, SbH_3, durch die Einwirkung von Säuren auf Legierungen von Antimon mit anderen, die Säuren zersetzenden Metallen, insbesondere Zink. Der Antimonwasserstoff wird auf solche Weise immer mit viel Wasserstoff gemengt erhalten. Auch wenn man ihn durch starkes Abkühlen aus dem Gemenge absondert, so zerfällt er bei der Vergasung der abgeschiedenen Masse wieder zum Teil, so dass man thatsächlich nur Gemenge von Antimonwasserstoff und freiem Wasserstoff kennt.

Leitet man das Gemenge durch eine Glasröhre, die man an einer Stelle erwärmt, so zerfällt der Antimonwasserstoff an dieser Stelle, und es scheidet sich metallisches Antimon als ein grauschwarzer Überzug aus, der beim Erhitzen in Kügelchen zusammenschmilzt, sich aber nicht leicht verflüchtigen lässt. Hierdurch unterscheidet er sich von dem unter ähnlichen Umständen entstehenden „Arsenspiegel“, mit dem er verwechselt werden könnte. Weitere Unterschiede werden beim Arsen angegeben werden.

Der Antimonwasserstoff verbrennt mit weisser Flamme; hält man in diese einen Porzellanscherben, so setzt sich darauf unverbranntes Antimon in Gestalt eines schwarzen Russes ab, der an den Rändern in weisses, mehlig erscheinendes Antimonoxyd übergegangen ist. Von den unter ähnlichen Umständen entstehenden Arsenflecken lassen sich die Antimonflecken durch ihre graue (nicht braune) Farbe leicht unterscheiden.

In Silbernitratlösung bringt Antimonwasserstoff einen schwarzen Niederschlag hervor, der Silber und alles Antimon enthält, so dass in der Lösung nur Salpetersäure neben unzersetztem Silbernitrat vorhanden ist.

Legierungen des Antimons. Von den verschiedenen Metallgemischen, zu denen Antimon verwendet wird, sind die wichtigsten die mit Blei hergestellten. Schon ziemlich geringe Mengen Antimon erhöhen die Härte des Bleis bedeutend, und in der chemischen Technik, wo man der chemischen Widerstandsfähigkeit des Bleis bei grösserer mechanischer

Widerstandsfähigkeit bedarf, verwendet man solche Legierungen, die Hartblei genannt werden. Wesentlich aus Blei und Antimon besteht ferner das Metall der Buchdruckerlettern, welches neben leichter Schmelzbarkeit genügende Härte und die Fähigkeit sehr scharfer Ausfüllung der Formen besitzen muss. Mit Zinn legiert ergiebt Antimon das Britanniametall, das zu Haus- und Küchengeräten verwendet wird.

Neununddreissigstes Kapitel.

Arsen.

Allgemeines. Entsprechend seinem geringeren Verbindungsgewicht entfernt sich das Arsen noch weiter von dem Typus der Metalle, als das Antimon, und nähert sich dem Nichtmetall Phosphor; gleichzeitig nimmt die Neigung zur Bildung saurer Verbindungen zu. In der That ist die Ähnlichkeit des Arsens mit dem Phosphor so gross, dass es auch bei den Nichtmetallen im Anschluss an dieses Element hätte behandelt werden können.

Das elementare Arsen kommt in verschiedenen Formen vor, die zum Teil an die des Phosphors erinnern. Die beständigste Form stellt eine graue krystallinische Masse von metallischem Glanze dar. Beim Erhitzen schmilzt das Arsen nicht, sondern geht, bevor es seinen Schmelzpunkt erreicht hat, in einen braungelb gefärbten Dampf über. Durch Erhitzen unter Druck kann man es schmelzen; es erstarrt dann zu einer glänzenden stahlgrauen Masse von krystallinischem Bruche.

Aus der Dampfdichte des Arsens ergiebt sich das Normalgewicht 300; da das Verbindungsgewicht gleich 75 angenommen wird, so kommt dem Arsendampfe die Formel As_4 zu. Auch in dieser Beziehung besteht Ähnlichkeit mit dem Phosphor (S. 361) und ein Gegensatz zu den Metallen, bei denen das Normalgewicht mit dem Verbindungsgewicht übereinstimmt.

Wird der Dampf des Arsens schnell abgekühlt, so entsteht amorphes Arsen, von dem verschiedene Arten bekannt sind. Die interessanteste von diesen wird durch sehr schnelle und kräftige Erkaltung gewonnen; sie ist gelb, nichtmetallisch und in Schwefelkohlenstoff löslich, oxydiert sich an der Luft schnell unter schwachem Leuchten und stösst einen knoblauchartigen Geruch aus, kurz ist dem weissen Phosphor sehr ähnlich.

Gleichzeitig entstehen andere Arten von amorphem Arsen, insbesondere eine samtschwarze und eine graue Art. Alle diese Formen sind unbeständig und verwandeln sich namentlich in der Wärme schnell in das beständige krystallinische Arsen. Ihr Auftreten bietet neue Beispiele für den Satz, dass die unbeständigen Formen vor den beständigen erscheinen.

Dass für gewöhnlich aus dem Dampfe nur die krystallinische Form zu entstehen scheint, rührt daher, dass sich das ursprünglich gebildete phosphorartige Arsen fast augenblicklich in die beständigere Form umwandelt. Nur wenn durch die schnelle Abkühlung auf tiefe Temperatur die Geschwindigkeit dieser Umwandlung auf ein geringes Mass herabgesetzt wird, gelangt die zuerst entstehende unbeständige Form zur Beobachtung.

Arsentrioxyd. Wenn man Arsen unter Sauerstoffzutritt erhitzt, so verbrennt es mit glänzend weisser Flamme zu einer Sauerstoffverbindung, welcher gemäss ihrer Zusammensetzung und Dampfdichte die Formel As_4O_6 erteilt werden muss. Denn sie enthält auf 75 Teile Arsen 24 Teile Sauerstoff und ihre Dampfdichte ergiebt das Normalgewicht 396. Man müsste also streng genommen diese Verbindung Arsenhexoxyd nennen, doch hat man sich gewöhnt, die Formel As_2O_3 zu schreiben und den Stoff Arsentrioxyd zu nennen. Im gewöhnlichen Leben, wo diese Verbindung eine gewisse Rolle spielt, nennt man sie weissen Arsenik oder Arsenik schlechtweg.

Arsentrioxyd tritt in verschiedenen Formen auf. Im grossen hergestellt erscheint sie zunächst als ein durchsichtiges Glas, das gewöhnlich durch Spuren fremder Stoffe gelblich gefärbt ist. Dieses Glas ist amorphes Arsentrioxyd. Bei längerem Aufbewahren wird das Glas milchweiss und porzellanartig und zwar schreitet diese Veränderung, da sie durch die Feuchtigkeit der Luft beschleunigt wird, von aussen nach innen fort. Man findet daher häufig beim Zerschlagen eines grösseren Stückes, das allseitig porzellanartig erscheint, im Innern einen unveränderten Kern glasartigen Stoffes. Die porzellanartige Masse ist krystallisiertes Arsentrioxyd. Da diese Form freiwillig aus der amorphen entsteht, so ist sie die beständigere von beiden und nach einem allgemeinen Gesetz (S. 267) auch in allen Lösungsmitteln weniger löslich als die amorphe Form. Wenn daher Wasser in Berührung mit beiden Formen steht, so wird die Lösung, welche in Bezug auf die amorphe Form gesättigt ist, übersättigt in Bezug auf die krystallinische sein. Letztere wird sich also aus der Lösung vermehren; diese wird dadurch ungesättigt in Bezug auf die amorphe Form, löst neue Mengen derselben auf, scheidet sie als Krystalle ab, und so wiederholt sich der Vorgang, bis alle amorphe Substanz in krystallinische übergegangen ist. Hierdurch erklärt sich der befördernde Einfluss der Feuchtigkeit bei dieser Umwandlung (vgl. S. 676).

Grössere Krystalle des Arsentrioxyds erhält man durch Auflösung des Stoffes in warmer Salzsäure. Nach dem Erkalten scheidet er sich sehr langsam aus und bildet reguläre Oktaëder von Diamantglanz. Auch durch Sublimieren kann man wohlausgebildete Krystalle erhalten. Arsentrioxyd verwandelt sich gleichfalls ohne zu schmelzen in Dampf, ähnlich dem metallischen Arsen.

* Ausser der regulären Form des Arsentrioxyd giebt es noch eine rhombische. Sie kommt (selten) in der Natur vor und heisst als Mineral Claudetit. In welchem Beständigkeitsverhältnisse beide krystallinische Formen stehen, ist noch nicht ermittelt worden.

Technisch wird das Arsentrioxyd durch Rösten arsenhaltiger Erze gewonnen. Das Trioxyd wird gesammelt, indem die Röstgase durch gemauerte Kammern und Kanäle geleitet werden, in denen es sich als Pulver, „Giftmehl“, absetzt. Dieses wird zur Reinigung in eisernen Kesseln mit aufgesetzten Cylindern umsublimiert, wobei es in der glasartigen Form erhalten wird.

Arsentrioxyd ist in Wasser nur spärlich löslich. Bringt man das Pulver in Wasser, so wird es nicht benetzt und bleibt wegen der Oberflächenspannung auf dem Wasser schwimmen, obwohl seine Dichte 3·7 ist.

Arsentrioxyd verliert leicht seinen Sauerstoff. Um dies zu zeigen, zieht man ein Glasröhrchen spitz aus und schmilzt die Spitze zu; bringt man in diese Spitze ein kleines Stäubchen Arsentrioxyd, darüber ein Stückchen ausgeglühter Holzkohle, und erhitzt nun das Röhrchen so, dass zuerst die Holzkohle glühend wird und dann das Arsentrioxyd verdampft, so verliert es in Berührung mit der Kohle alsbald seinen Sauerstoff und das freigewordene Arsen scheidet sich in kälteren Teilen des Röhrchens als ein schwarzer Überzug ab. Dieser „Arsenspiegel“ ist durch seinen schwach metallischen Glanz und die braune Farbe, mit welcher er in dünneren Schichten durchsichtig ist, sehr leicht kenntlich. Man kann durch diesen einfachen Versuch sehr kleine Mengen Arsenik sicher erkennen.

In grosser Verdünnung dient Arsenik als Medikament. Auch ist es bemerkenswert, dass sich der menschliche und tierische Organismus stufenweise an grosse Mengen Arsenik gewöhnen kann. Pferde erhalten auf solche Weise ein gesundes und mutiges Ansehen, und auch die menschlichen Arsenikesser behaupten unter dem Einflusse dieses Stoffes viel grössere körperliche Leistungen ausführen zu können. Der an Arsenik gewöhnte Organismus verfällt aber sehr schnell, wenn die Aufnahme des Stoffes unterbrochen wird, und kann nur durch regelmässige bez. gesteigerte Dosen des Giftes im leistungsfähigen Zustande erhalten werden.

Arsenige Säure. Die wässerige Auflösung des Arsentrioxyds reagiert schwach sauer und enthält eine Säure, die aus dem Trioxyd durch die Aufnahme der Elemente des Wassers entsteht. Dabei findet aller Wahrscheinlichkeit nach eine Spaltung statt, so dass die Säure nur zwei Verbindungsgewichte Arsen enthält. Welche von den verschiedenen Hydraten $H_6As_2O_6$, $H_4As_2O_5$, $H_2As_2O_4$ in der Lösung vorwiegend vorhanden ist (denn wir müssen annehmen, dass thatsächlich alle, wenn auch in sehr verschiedener Menge, anwesend sind), ist unbekannt; wegen der sehr schwach entwickelten sauren Eigenschaften wird die Formel $H_2As_2O_4$ der angemessenste Ausdruck der Verhältnisse sein.

Die elektrolytische Dissociation der arsenigen Säure ist äusserst gering; ihre löslichen Salze sind daher merklich hydrolytisch gespalten und insbesondere die Alkalisalze reagieren basisch. Die Salze der übrigen Metalle entsprechen der Orthosäure $H_6As_2O_6$ und sind meist in Wasser sehr wenig löslich. Insbesondere gilt dies für das Ferrisalz, so dass frisch gefälltes Ferrihydroxyd durch Bindung der arsenigen Säure als wirksames Gegenmittel bei Vergiftungen mit diesem Stoffe verwendet werden kann. Das Kupfersalz ist grün und wird als Farbstoff (Scheele-sches Grün) verwendet. Mit Kupferacetat bildet das arsenigsaure Kupfer oder Kupferarsenit ein Doppelsalz von glänzend grüner Farbe, welches als Schweinfurter Grün Verwendung findet. Beide Stoffe sind durch ihren Arsengehalt gefährlich und müssen von aller Verwendung für Gebrauchsgegenstände, insbesondere auch zu Tapeten, unbedingt ausgeschlossen werden.

Arsentrichlorid. Arsen verbrennt in einem Chlorstrome ohne äussere Erwärmung zu einer farblosen, schweren Flüssigkeit (Dichte 2·2), welche bei 134° siedet und deren Dampf das Normalgewicht 182 ergiebt. Die letztere Zahl ist der wesentlichste Grund, dem Arsen das Verbindungsgewicht 75 und seinem Chlorid die Formel $AsCl_3$ zu erteilen, denn 75 ist die kleinste Gewichtsmenge Arsen, welche in einem Mol irgend einer flüchtigen Arsenverbindung vorkommt.

Man kann Arsentrichlorid auch erhalten, indem man Arsentrioxyd mit Schwefelsäure übergiesst und Steinsalz in Stücken hinzufügt. Durch die Einwirkung der Schwefelsäure auf das Chlornatrium entsteht Chlorwasserstoff, welcher auf das Arsentrioxyd nach der Formel $As_4O_6 + 12\,HCl = 4\,AsCl_3 + 6\,H_2O$ einwirkt. Da andererseits Arsentrichlorid durch Wasser teilweise in Trioxyd und Chlorwasserstoff umgewandelt wird, gelingt dies Verfahren nur, wenn man einen Überschuss von konzentrierter Schwefelsäure anwendet, welcher das entstehende Wasser bindet.

Zwischen Wasser, Arsentrichlorid, Chlorwasserstoff und Arsentrioxyd besteht ein chemisches Gleichgewicht, welches von den Konzentrationen der vier Stoffe abhängig ist. Vermehrung des Wassers befördert die Zersetzung des Chlorids, Vermehrung des Chlorwasserstoffs seine Rückbildung. Dass auch gewöhnliche wässerige Salzsäure einen Teil des Trioxyds in Chlorid überführt, geht aus der vermehrten Löslichkeit des Trioxyds in konzentrierter Salzsäure gegenüber der in Wasser hervor: der Überschuss ist als Chlorid gelöst.

Ferner verrät sich die Gegenwart des Chlorids in der salzsauren Lösung dadurch, dass beim Destillieren ein arsenhaltiges Destillat gewonnen wird. Da Arsentrioxyd bez. arsenige Säure unter diesen Umständen nicht flüchtig ist, so kann das Arsen in das Destillat nur in der Gestalt flüchtigen Trichlorids gelangen. Diese Verhältnisse sind für die analytische Behandlung arsenhaltiger Stoffe wichtig. Man darf Lösungen,

die arsenige Säure und Salzsäure enthalten, nicht eindampfen, ohne Verluste an Arsen befürchten zu müssen.

*Um solche zu vermeiden, kann man entweder die Flüssigkeit basisch machen, ehe man sie eindampft, oder man führt die arsenige Säure durch ein Oxydationsmittel in Arsensäure über. Eine solche Lösung kann man auch im stark salzsauren Zustande ohne Verlust eindampfen. Denn das Arsen bildet kein der Arsensäure entsprechendes Pentachlorid, noch irgend eine andere flüchtige Chlorverbindung dieser Stufe.

*Hieraus ergiebt sich ein Mittel, arsenhaltige Schwefelsäure zu reinigen: man reduziert das Arsen zu arseniger Säure (wenn es noch nicht in diesem Zustande vorhanden war) und leitet Chlorwasserstoff durch die erhitzte Säure; das Arsen verflüchtigt sich dann als Trichlorid.

*Umgekehrt kann man Salzsäure von Arsen befreien, wenn man dieses zu Arsensäure oxydiert und die Säure destilliert. Das Arsen bleibt im Rückstande.

Mit Brom und Jod bildet das Arsen ähnliche Verbindungen, $AsBr_3$ und AsJ_3, die höhere Siede- und Schmelzpunkte haben. Beide sind bei Zimmertemperatur fest; das Bromid schmilzt bei 25° und siedet bei 220°, vom Jodid sind Schmelz- und Siedepunkt nicht genauer bestimmt, doch liegen beide höher, als beim Bromid.

Man erhält die Verbindungen durch Zusammenbringen der freien Elemente, am besten unter Schwefelkohlenstoff, den man später durch Verdunsten entfernt. Das Bromid ist farblos, das Jodid rot. Durch Wasser werden beide Verbindungen ähnlich wie das Chlorid zersetzt; wie gross der unzersetzt lösliche Anteil verhältnismässig ist, ist noch nicht bekannt.

Arsentrisulfid. Das dem Arsentrioxyd entsprechende Trisulfid As_2S_3 kommt in der Natur vor. Es bildet gelbe, etwas metallglänzende Krystalle, die zerrieben ein glänzend helles Pulver ergeben, welches früher als Malerfarbe Anwendung gefunden hat. Daher rührt auch der mineralogische Name des Arsentrisulfids Auripigment. In Gestalt eines schwefelgelben Pulvers, welches in Wasser praktisch unlöslich ist, erhält man das Arsentrisulfid, wenn man saure Lösungen von arseniger Säure mit Schwefelwasserstoff fällt. Da dies der Weg ist, auf welchen bei analytischen Arbeiten das Arsen gewöhnlich abgeschieden wird, so ist es wichtig, die Eigenschaften des Arsentrisulfids genau zu kennen.

Bei der Behandlung einer verdünnten Lösung von arseniger Säure in reinem Wasser mit Schwefelwasserstoff verschwindet der Geruch des Gases, es entsteht aber kein Niederschlag, sondern die Lösung färbt sich nur gelb. Lässt man einen Kegel konzentrierter Lichtstrahlen in die Flüssigkeit fallen, so erhellt sich der Weg des Lichtes, indem es zerstreut wird. Dies (und der polarisierte Zustand des zerstreuten Lichts) zeigt, dass das Arsentrisulfid in der Flüssigkeit nicht eigentlich gelöst, sondern nur im Zustande äusserst feiner Verteilung aufgeschwemmt ist. Die Teilchen sind indessen so klein, dass sie weder unter dem Mikroskope

sichtbar sind, noch durch Filtrierpapier zurückgehalten werden. Ihre Grösse ist von der Ordnung einer Lichtwellenlänge.

Setzt man zu der Flüssigkeit etwas Salzsäure, so trübt sie sich und nach wenigen Augenblicken scheidet sich das Arsentrisulfid in Gestalt gelber Flocken aus. Ebenso wie Salzsäure wirken andere Stoffe, Säuren und Neutralsalze, ziemlich unabhängig von ihrer chemischen Natur. Bringt man die Flocken möglichst schnell nach ihrer Fällung auf das Filter, und wäscht die Säure mit reinem Wasser fort, so zergehen sie zum Teil wieder zu einer Flüssigkeit wie die vorbeschriebene; ein anderer Teil bleibt unlöslich. Lässt man die Flocken einige Zeit in der Lösung, in der sie entstanden sind, so werden sie vollkommen unlöslich. Wir erkennen hier die Eigenschaften der kolloidalen Lösungen wieder (S. 430). Die Bildung solcher kolloidaler Lösungen erfolgt am leichtesten in reinem Wasser. Zusätze fremder, insbesondere salzartiger Stoffe (wozu auch freie Säuren und Basen gehören), schlagen die kolloidalen Stoffe in Gestalt amorpher Flocken nieder. Darum kann man die kolloidale Lösung des Arsentrisulfids nur aus einer reinen Lösung von arseniger Säure mit Schwefelwasserstoff erhalten. Enthält die Lösung neben der arsenigen Säure beispielsweise Salzsäure, so tritt das Arsentrisulfid bei der Behandlung mit Schwefelwasserstoff alsbald in Flocken auf.

Bewahrt man die gelbe kolloidale Lösung längere Zeit auf, so wird sie immer trüber und scheidet allmählich mehr und mehr Arsentrisulfid als Niederschlag aus. Auch dies ist eine allgemeine Eigenschaft kolloidaler Lösungen: der gelöste Stoff geht mit der Zeit freiwillig in eine unlösliche Form über.

Der charakteristische Unterschied kolloidaler Lösungen gegenüber den wahren Lösungen, dass erstere keine Erhöhung des Siedepunktes oder Erniedrigung des Gefrierpunktes gegenüber dem reinen Wasser zeigen (S. 430), findet sich auch beim kolloidalen Schwefelarsen wieder.

Arsentrisulfid ist, wenn es sich nicht im kolloidalen Zustande befindet, in Wasser und Säuren praktisch unlöslich; insbesondere wird es auch von ziemlich konzentrierter Salzsäure nicht angegriffen, worin ein wesentlicher Unterschied gegen das Antimontrisulfid besteht. Salpetersäure oxydiert es leicht zu Arsensäure und Schwefelsäure.

In basischen Flüssigkeiten aller Art, Alkalilaugen, Karbonaten, Ammoniak, auch Ammoniumkarbonat ist Arsentrisulfid leichtlöslich, ebenso in den löslichen Sulfiden und Sulfhydriden. In den Lösungen sind je nach den benutzten Lösungsmitteln verschiedene Salze enthalten, die man als Arsenite auffassen kann, in denen einige bis alle Verbindungsgewichte Sauerstoff durch Schwefel ersetzt sind. Wir haben es also mit den Salzen der thioarsenigen Säure und mit Zwischengliedern zwischen diesen und den Salzen der arsenigen Säure zu thun. Im letzteren Falle liegen Gemenge vor, deren Entwirrung noch nicht ausgeführt worden ist. Durch Zusatz von Säuren fällt aus allen diesen Lösungen wieder Arsentrisulfid aus.

Durch die Löslichkeit in Ammoniumkarbonat kann man Arsentrisulfid leicht von allen anderen Sulfiden scheiden, die durch Schwefelwasserstoff aus sauren Lösungen gefällt werden.

Arsenwasserstoff. Wenn man zu einem Gemenge von Zink und Salzsäure, aus dem sich Wasserstoff entwickelt, eine arsenhaltige Lösung (z. B. arsenige Säure) fügt, so mischt sich dem Wasserstoff eine gasförmige Verbindung bei, die seine Eigenschaften wesentlich ändert. Der arsenhaltige Wasserstoff hat einen starken knoblauchartigen Geruch, ist äusserst giftig und verbrennt mit einer Flamme, die sich durch ihren weissen Glanz wesentlich von der blassblauen des reinen Wasserstoffs unterscheidet.

Die Ursache dieser Änderung ist die Bildung von Arsenwasserstoff, AsH_3, die man im annähernd reinen Zustand erhalten kann, wenn man

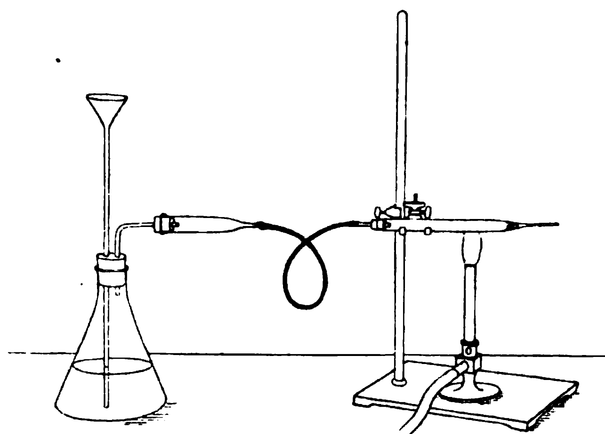


Fig. 120.

Arsen und Zink durch Zusammenschmelzen zu der Verbindung Zn_3As_2 vereinigt, und diese mit Salzsäure zersetzt: $Zn_3As_2 + 6\,HCl = 2\,AsH_3 + 3\,ZnCl_2$. Im reinen Zustande ist der Arsenwasserstoff ein farbloses Gas, das bei -40^0 in eine Flüssigkeit übergeht.

Die Gegenwart des Arsenwasserstoffs neben viel Wasserstoff lässt sich nicht nur durch die oben erwähnten Eigentümlichkeiten erkennen. Leitet man das getrocknete arsenhaltige Gas durch eine an einer Stelle verjüngte Glasröhre, während man diese unmittelbar vor der Verjüngung zu schwacher Rotglut erhitzt, zerfällt der Arsenwasserstoff in Wasserstoff, welcher entweicht, und in metallisches Arsen, welches sich in Gestalt eines „Arsenspiegels" (S. 717) im verengten Teile der Röhre ablagert. Fig. 120 zeigt die Anordnung.

Da auf diese Weise alle in sauren Flüssigkeiten gelösten Arsenverbindungen in Arsenwasserstoff, bez. metallisches Arsen übergeführt werden,

und noch äusserst geringe Mengen derselben in Gestalt des Spiegels erkannt werden können, so dient diese Anordnung zum analytischen Nachweise des Arsens.

Die Flamme des arsenhaltigen Wasserstoffs ist weiss und setzt an hineingehaltene kalte Gegenstände braunschwarze Spiegel von metallischem Arsen ab. In Silberlösung wird ein schwarzer Niederschlag erzeugt.

Alle diese Reaktionen sind denen des Antimonwasserstoffs sehr ähnlich (S. 714), und es ist daher wichtig, beide zu unterscheiden. Am einfachsten dient dazu eine Lösung von Natriumhypochlorit, in welcher sich der Arsenspiegel schnell löst, während der Antimonspiegel sehr lange unverändert bleibt. Ferner ist der Arsenspiegel leicht flüchtig, der Antimonspiegel nicht. Schwefelwasserstoff oder Schwefelammoniumdampf verwandelt den ersten in hellgelbes, in Salzsäure nicht lösliches Schwefelarsen, letzteren in gelbrotes, in Salzsäure lösliches Schwefelantimon. Der durch Arsenwasserstoff in Silberlösungen erzeugte Niederschlag ist Silber, während das Arsen in gelöste arsenige Säure übergeht. Antimonwasserstoff bildet Antimonsilber und in der Lösung findet sich kein Antimon. Die letztere Reaktion ist ein Mittel, Gemenge beider Wasserstoffverbindungen zu analysieren.

Verbindungen des fünfwertigen Arsens. Die bisher besprochenen Verbindungen lassen sich alle auf den dreiwertigen Typus zurückführen. Neben diesen bildet das Arsen noch zwei andere Reihen von Verbindungen, von denen die eine dem fünfwertigen Typus entspricht, während ausserdem noch einige Verbindungen vorhanden sind, die auf einen zweiwertigen Typus hinweisen. Die letzteren sind verhältnismässig selten und unwichtig.

Wenn man Arsentrioxyd mit Oxydationsmitteln, z. B. Salpetersäure, behandelt, so erhält man eine Lösung, aus welcher beim starken Eindampfen Arsensäure, H_3AsO_4, auskrystallisiert.

Arsensäure ist in ihrem ganzen Verhalten der Orthophosphorsäure sehr ähnlich. Sie ist wie diese dreibasisch, ihre löslichen normalen Salze werden aber beim Auflösen mit Wasser zum Teil hydrolytisch gespalten und reagieren daher basisch. Alle arsensauren Salze sind den entsprechenden phosphorsauren isomorph; in der That waren die Arsenate und Phosphate diejenigen Stoffe, an denen gleiche Gestalt bei entsprechender Zusammensetzung zum ersten Male beobachtet wurde.

Auch die Löslichkeitsverhältnisse der arsensauren Salze haben die grösste Ähnlichkeit mit denen der phosphorsauren.

Folgende Unterschiede sind indessen in dem Verhalten beider Stoffe vorhanden. Zunächst ist es nicht gelungen, partielle Anhydride der Arsensäure herzustellen, welche der Pyrophosphorsäure und den Metaphosphorsäuren entsprechen. Vielmehr kennt man nur die Orthoarsensäure H_3AsO_4 und ihre Salze und das Arsenpentoxyd.

Ferner geht die Arsensäure schon durch schwaches Erwärmen unter Wasserverlust in ihr Anhydrid As_2O_5, Arsenpentoxyd, über, während

die Phosphorsäure (S. 313) sich nur zu Metaphosphorsäure entwässern lässt.

Das Arsenpentoxyd wird durch mässiges Erhitzen der Arsensäure in Gestalt eines blendend weissen Pulvers erhalten, welches bei stärkerem Erhitzen Sauerstoff verliert und in Arsentrioxyd übergeht. Mit Wasser angerührt bildet es erst eine kleisterähnliche Masse, welche sich langsam in eine klare Lösung von Arsensäure verwandelt.

Arsensäure wird in der Technik als schwaches Oxydationsmittel für die Herstellung gewisser Farbstoffe verwendet.

Die Salze der Arsensäure sind von geringer Bedeutung. Während die der Alkalimetalle in Wasser leichtlöslich sind, bilden die anderen Metalle meist sehr schwer lösliche Salze. Erwähnung verdient die Magnesium-Ammoniumverbindung $Mg(NH_4)AsO_4$, welche unter gleichen Bedingungen entsteht, wie das entsprechende Phosphat (S. 547), und wie dieses zur Bestimmung der Arsensäure und damit des Arsens dient. Durch reduzierende Einwirkungen (Filtrierpapier, unverbranntes Leuchtgas) wird in der Hitze sehr leicht eine Reduktion unter Verflüchtigung von Arsen bewirkt, worauf man bei der Analyse zu achten hat.

In Bezug auf ihre elektrolytische Dissociation steht die Arsensäure der Phosphorsäure sehr nahe. Noch bis in hohe Verdünnungen hinauf enthält die wässerige Lösung ganz vorwiegend die Ionen $H^{\cdot}$ und H_2AsO_4', und die weiteren Stufen der Spaltung treten nur ganz untergeordnet auf. Bei gleicher Konzentration ist die Arsensäure weniger dissociiert, als die Phosphorsäure, doch ist der Unterschied nicht gross.

Ein der Arsensäure entsprechendes Arsenpentachlorid ist nicht bekannt. Dies ist einigermassen auffällig, da sowohl der verwandte mit dem niederen, wie der mit dem höheren Verbindungsgewicht, Phosphor und Antimon, ein Pentachlorid bilden. Freilich ist bei dem auf das Antimon folgenden Wismut gleichfalls kein Pentachlorid gefunden worden.

Arsenpentasulfid. Eine Lösung von thioarsenigsaurem Natrium, Na_3AsS_3, nimmt leicht beim Erwärmen mit Schwefel noch ein Verbindungsgewicht davon auf und bildet ein neues Salz nach der Formel $Na_3AsS_3 + S = Na_3AsS_4$. Wir haben es wieder mit dem Natriumsalz einer Thiosäure, H_3AsS_4, zu thun. Da die Formel der der Arsensäure H_3AsO_4 entspricht, so nennt man die Säure Thioarsensäure.

Versucht man durch den Zusatz einer anderen Säure die Thioarsensäure abzuscheiden, so entsteht ein gelber Niederschlag, welcher fast wie Arsentrisulfid aussieht, aber die Zusammensetzung As_2S_5 hat, also Arsenpentasulfid ist. Der Vorgang besteht wieder darin, dass zunächst allerdings Thioarsensäure gebildet wird; die Säure ist aber nicht beständig, sondern zerfällt in Arsenpentasulfid und Schwefelwasserstoff.

Auch Arsenpentasulfid ist eine ziemlich unbeständige Verbindung, welche leicht in Arsentrisulfid und Schwefel zerfällt.

Verbindungen des zweiwertigen Typus. Mit Schwefel und Jod vereinigt sich das Arsen zu den Stoffen As_2S_2 und AsJ_2, welche

einem niedrigeren Typus angehören, als die bisher beschriebenen Verbindungen.

Die Schwefelverbindung As_2S_2 findet sich in der Natur in Gestalt dunkelroter Krystalle und kann aus den Elementen durch Zusammenschmelzen hergestellt werden. Als Mineral führt sie den Namen **Realgar**. Sie schmilzt leicht, verbrennt an der Luft zu Arsentrioxyd und Schwefeldioxyd und löst sich in den Lösungsmitteln des Arsentrisulfids unter Hinterlassung von Arsen auf.

Das Arsenjodür AsJ_2 wird gleichfalls durch Erwärmen der Bestandteile im geschlossenen Rohre als eine dunkelrote Masse erhalten, die aus Schwefelkohlenstoff lange Krystallnadeln giebt. Bei chemischen Eingriffen reagiert es ebenso wie die Schwefelverbindung unter Abscheidung von metallischem Arsen und Bildung der entsprechenden dreiwertigen Verbindungen.

Vierzigstes Kapitel.

Vanadin, Niob, Tantal, Gallium und Indium.

Vanadin. Die drei Elemente Vanadin, Niob, Tantal schliessen sich denen der Stickstoffgruppe darin an, dass sie vorwiegend Verbindungen des fünfwertigen Typus bilden und dass ihre höheren Sauerstoffverbindungen sauren Charakter haben. Sie haben im freien Zustande die Eigenschaften der Metalle; ihre Halogenverbindungen sind leicht flüchtig. Alle drei sind an der Erdoberfläche nur sehr spärlich anzutreffen, wenn auch das erstgenannte, das Vanadin, in kleinen Mengen vielfach verbreitet ist.

Aus den Gemengen, in denen sich das Vanadin findet, wird es dadurch gewonnen, dass man die Massen mit Soda und Salpeter schmilzt. Es geht dann in lösliches vanadinsaures Natrium über und kann durch Wasser ausgezogen werden. Nachdem man die Beimengungen möglichst entfernt hat, stellt man Stücke von festem Salmiak in die Flüssigkeit; es bildet sich dann Ammoniumvanadat, das in der konzentrierten Salmiaklösung praktisch unlöslich ist und sich in Gestalt eines Krystallpulvers ausscheidet. Durch Erhitzen des Ammoniumsalzes an der Luft erhält man Vanadinpentoxyd, V_2O_5, das Anhydrid der Vanadinsäure, als gelbes bis rotes Pulver, das sich in Wasser mit roter Farbe löst. Die Lösung scheint indessen wesentlich kolloidaler Natur zu sein, da sie durch Neutralsalze gefällt wird.

Von dem Vanadinpentoxyd leiten sich verschiedene Säuren ab, von denen die Metavanadinsäure HVO_3 in ihren Salzen am bekanntesten ist. Das eben erwähnte Ammoniumsalz ist ein Metavanadat, $(NH_4)VO_3$. Daneben giebt es Ortho- und Pyrovanadate. Ausser diesen Säuren ent-

stehen sehr leicht noch „kondensierte" Säuren, welche mehrere Verbindungsgewichte Vanadin enthalten. So sind insbesondere die Salze der Tetravanadinsäure $H_2V_4O_{11}$ und der Hexavanadinsäure $H_2V_6O_{16}$ bekannt. Sie bilden sich, wenn man die einfachen Vanadate mit Säure versetzt, und sind gelbrot bis dunkelrot gefärbt, während die einfachen Vanadate weiss, zuweilen gelb sind. Über die Bedingungen des Entstehens und der gegenseitigen Umwandlung dieser verschiedenen Formen ist nur wenig bekannt.

Das Vanadinpentoxyd vermag sich auch mit starken Säuren zu salzartigen Verbindungen zu vereinigen, indem sich Hydroxyl statt des Säurewasserstoffs abspaltet. Insbesondere sind derartige Verbindungen mit Schwefelsäure auch im festen Zustande bekannt.

Durch Reduktion des Pentoxyds mit Wasserstoff oder Kohle bei hoher Temperatur erhält man ein grauschwarzes, metallglänzendes Pulver, Vanadintrioxyd V_2O_3, das man früher für das metallische Vanadin angesehen hatte, da es ausser seinem Metallglanz auch noch gute Leitung der Elektrizität zeigt. In Säuren löst es sich zu dunkelgrünen Salzen, die man auch erhält, wenn man saure Lösungen des Pentoxyds mit Zink reduziert.

Ausser diesen beiden Oxyden sind noch die Verbindungen V_2O, V_2O_2, V_2O_4 und einige Zwischenverbindungen hergestellt worden. Sie zeigen alle metallisches Aussehen. Das Dioxyd löst sich in verdünnten Säuren zu blauen Flüssigkeiten, die Wasserstoff entwickeln und stark reduzierende Eigenschaften haben.

Ebenso mannigfaltig, wie die Sauerstoffverbindungen, sind die der Halogene, insbesondere des Chlors. Auffallenderweise existiert ein Pentachlorid nicht, das man entsprechend dem Pentoxyd erwarten sollte, die höchste Chlorstufe ist das Tetrachlorid VCl_4. Dagegen ist ein Oxychlorid $VOCl_3$ des fünfwertigen Typus, das Vanadyltrichlorid (VO = Vanadyl) bekannt; man erhält es, wenn man über ein Gemisch von Vanadinpentoxyd und Kohle in der Hitze zuerst Wasserstoff und dann Chlor leitet. Es ist eine hellgelbe, bei 127° siedende Flüssigkeit, die mit Wasser unter starker Erhitzung reagiert und an der Luft raucht. Durch Reduktion mit Wasserstoff erhält man hieraus $VOCl_2$ und $VOCl$; beide sind feste krystallinische Stoffe, der erste grün, der zweite braun.

Leitet man ein Gemenge von Vanadyltrichloriddampf und Chlor über glühende Kohle, so gewinnt man das Tetrachlorid VCl_4 als eine braune, bei 154° siedende Flüssigkeit; beim stärkeren Erhitzen zerfällt sie in Chlor und Vanadintrichlorid, VCl_3, welches glänzende violettrote, an Chromchlorid erinnernde Krystalle bildet, die an der Luft Wasser anziehen und zu einer braunen Flüssigkeit zerfliessen. Durch Erhitzen des Dampfes mit Wasserstoff geht das Tetrachlorid in das Vanadindichlorid, VCl_2, über, glimmerglänzende, apfelgrüne, schwer flüchtige Krystalle, die an der Luft zu einer violettblauen Flüssigkeit zergehen.

Erhitzt man schliesslich das Dichlorid stark im Wasserstoffstrome, so gewinnt man metallisches Vanadin als eine ungeschmolzene graue Masse, die beim Reiben Metallglanz annimmt und sich in verdünnter Säure nicht löst. In einem Strome von Stickstoff verbrennt es leicht zu Stickstoffvanadin, VN, einem graubraunen metallglänzenden Pulver, das beim Schmelzen mit Kali in vanadinsaures Salz übergeht, während Ammoniak entweicht.

Schwefelwasserstoff bringt in einer Lösung von Ammoniumvanadat in Ammoniak zuerst einen Niederschlag hervor, der sich bei weiterem Einleiten des Gases zu einer schön violettrot gefärbten Flüssigkeit löst, aus der festes Ammoniumthiovanadat krystallisiert, das dem Kaliumpermanganat ähnlich aussieht. Das Salz hat die Zusammensetzung $(NH_4)_3VS_4$, gehört also der Orthoreihe an. Durch Säuren wird unter Schwefelwasserstoffentwickelung ein brauner Niederschlag gebildet, der indessen nicht reines Vanadinpentasulfid zu sein scheint. Letzteres erhält man aus dem Trisulfid durch Zusammenschmelzen mit Schwefel als schwarzes Pulver. Das Trisulfid wird seinerseits gewonnen, wenn man das Pentoxyd in einem Strome von Schwefelwasserstoff oder besser Schwefelkohlenstoff erhitzt. Es ist grauschwarz und löst sich in Schwefelalkalien, namentlich solchen, die überschüssigen Schwefel enthalten, mit rotvioletter Farbe zu Thiovanadat.

Die Vanadinsäure hat die Eigenschaft, gewisse Oxydationswirkungen (z. B. die des Anilins durch Natriumchlorat zu Anilinschwarz) katalytisch zu beschleunigen, und wird daher für solche Zwecke technisch angewendet. Es genügen schon sehr geringe Mengen der Säure, um eine grosse Beschleunigung hervorzubringen.

Das Verbindungsgewicht des Vanadins ist gleich 51·2 gefunden worden.

Niob und **Tantal** sind zwei äusserst seltene Elemente, deren Verbindungsgewichte 94 und 183 sind. Man erhält das freie Niob durch Reduktion seines Chlorids mit Wasserstoff in der Glühhitze als graues Metall, das gegen verdünnte Säuren widerstandsfähig ist, im Chlorstrome aber verbrennt. Mit Sauerstoff bildet Niob ein Pentoxyd Nb_2O_5, welches das Anhydrid einer sehr schwachen Säure ist, deren lösliche Alkalisalze bereits durch Kohlensäure unter Fällung des Hydrats zersetzt werden. Durch Erhitzen im Wasserstoffstrome geht das Pentoxyd in ein schwarzes, metallähnliches Dioxyd über, welches früher für das Metall gehalten wurde.

Mit Chlor bildet Niob ein Pentachlorid, das man durch Erhitzen des Pentoxyds mit Kohle im Chlorstrome erhält. Es bildet gelbe Krystalle, die bei 194° schmelzen und bei 240° sieden. Wird bei der Darstellung nicht die Gegenwart von Wasser vermieden, so entsteht hauptsächlich das Nioboxychlorid $NbOCl_3$ als eine weisse Masse, die nicht schmilzt, sondern bei 400° sublimiert. Ausserdem ist noch ein Trichlorid bekannt, das sich aus dem Dampf des Pentachlorids beim starken Erhitzen absetzt.

Mit Fluor bildet das Niob komplexe Verbindungen, die ziemlich mannigfaltige Zusammensetzung zeigen und noch nicht unter einfache Typen geordnet sind.

Die Verbindungen des **Tantals** sind denen des Niobs sehr ähnlich. Besonders charakteristisch ist das Kaliumtantalfluorid, das Kaliumsalz der Tantalfluorwasserstoffsäure H_2TaFl_7, letztere bildet sich leicht beim Auflösen des Pentoxyds in Flusssäure.

Gallium und **Indium.** Die nächsten Verwandten dieser beiden seltenen Elemente sind bei den Erdmetallen zu suchen. Doch schliessen sie sich andererseits den Schwermetallen in gewissen Beziehungen an, dass es zweckmässiger erschien, sie erst an dieser Stelle abzuhandeln.

Gallium ist ein sehr sparsam in gewissen Zinkblenden vorkommendes Element, das mittels der Spektralanalyse 1875 durch Lecocq de Boisbaudran entdeckt worden ist. Es ist neben dem Quecksilber das einzige Metall, das bei gewöhnlicher Temperatur flüssig sein kann. Zwar liegt sein Schmelzpunkt etwas höher, bei 30°, doch lässt es sich leicht überkalten und bleibt bei Zimmertemperatur flüssig, wenn man es nicht mit einem Stücke des festen Metalls berührt. Es hat die Dichte 6 und ist im festen Zustande ziemlich hart und spröde. An der Luft und im Wasser oxydiert es sich oberflächlich, in verdünnten Säuren und ebenso in den Alkalien löst es sich unter Wasserstoffentwickelung leicht auf.

Das Gallium hat das Verbindungsgewicht 69·9.

Vom Gallium leiten sich zwei Verbindungsreihen ab, in denen es zwei- und dreiwertig auftritt. Die erste Reihe ist wenig untersucht, und die entsprechenden Verbindungen gehen mit Wasser unter Wasserstoffentwickelung in die der dreiwertigen Reihe über.

Den Verbindungen der dreiwertigen Reihe liegt das dreiwertige Galliion, $Ga^{\cdot\cdot\cdot}$, zu Grunde. Es ist farblos und wenig beständig und schliesst sich in seinen Eigenschaften dem Aluminiumion nahe an, nur unterliegen seine Salze noch leichter der Hydrolyse. Das Gallihydroxyd, welches aus den Gallisalzen durch vorsichtigen Zusatz einer Base gefällt werden kann, ist ein gallertartiger weisser Niederschlag, der sich sowohl in Säuren, wie auch in Basen löst. Auch in Ammoniak ist er merklich löslich, zum Zeichen, dass Gallihydroxyd noch etwas stärkere saure Eigenschaften hat, als Aluminiumhydroxyd, also Anionen von der Zusammensetzung GaO_3H_2', GaO_3H'', GaO_3''' bilden kann.

Mit Chlor vereinigt sich Gallium zu einem Chlorür, $GaCl_2$, das sich aus dem Metall und freiem Chlor beim Überschuss des ersteren bildet und eine weisse Masse darstellt, die bei 164° schmilzt und bei 535° siedet. Die einmal geschmolzene Masse bleibt auch bei Zimmertemperatur sehr lange flüssig, da wegen der Seltenheit des Elements das Vorkommen entsprechender fester Keime im Staube ausgeschlossen ist. Mit Wasser giebt es basisches Chlorid und Wasserstoff.

Gallichlorid entsteht wie das Chlorür, wenn ein Überschuss von Chlor angewendet wird, hat den Schmelzpunkt 76° und den Siedepunkt 220°. Die Dampfdichte führt zu einem Normalgewicht zwischen 350 und 190, zeigt also, dass der Dampf ein Gemenge von Ga_2Cl_6 und $GaCl_3$ ist, dessen Zusammensetzung von Druck und Temperatur abhängt (vgl. S. 332). In Wasser löst sich das Chlorid zunächst auf, scheidet aber bald basische Verbindungen ab, indem Salzsäure abgespalten wird.

Ähnlich verhalten sich die anderen Gallisalze. Erwähnung verdient das Sulfat, das dem Aluminiumsulfat ähnlich ist und auch mit den Alkalisulfaten Alaune bildet, die in den gewohnten regulären Formen krystallisieren.

Indium ist 1863 durch Reich und Richter, gleichfalls mittels der Spektralanalyse, entdeckt worden, und ist wie das Gallium ein Begleiter des Zinks in gewissen Blenden.

Das metallische Indium ist weich wie Blei, weissgrau, hat die Dichte 7·4, schmilzt bei 176°, oxydiert sich an der Luft und steht in der Spannungsreihe zwischen Cadmium und Blei. Sein Verbindungsgewicht ist 113·7.

Die Verbindungen des Indiums lassen das Metall ein-, zwei- und dreiwertig erscheinen, doch sind nur die letzteren Verbindungen in wässerigen Lösungen beständig. Die ersteren werden durch die Chlorverbindungen InCl und $InCl_2$ gekennzeichnet, von denen man die zweite, Indiumdichlorid, erhält, wenn man das Metall in einem Strome von Chlorwasserstoff erhitzt. Man gewinnt es als eine gelbe Flüssigkeit, die zu einer weissen krystallinischen Masse erstarrt. In Wasser löst sich diese zu Indiumtrichlorid, indem ein Drittel des Indiums als Metall abgeschieden wird. Schmilzt man das Dichlorid mit metallischem Indium zusammen, so löst sich dieses mit dunkelroter Farbe auf und giebt einen schwarzroten krystallinischen Stoff, das Indiummonochlorid, der mit Wasser gleichfalls in metallisches Indium, das sich abscheidet, und in Trichlorid, das in Lösung geht, sich umsetzt.

Das Indiumtrichlorid entsteht bei der Einwirkung von überschüssigem Chlor auf metallisches Indium als eine weisse Masse, die bei etwa 440° sich verflüchtigt und in Wasser unter starker Wärmeentwickelung löslich ist. Die wässerige Lösung ist ziemlich beständig und lässt sich ohne wesentliche Zersetzung auf dem Wasserbade eindampfen. Mit Salzsäure entsteht eine komplexe Indiumchlorwasserstoffsäure H_3InCl_6, die in Gestalt ihrer gut krystallisierenden Alkalisalze bekannt ist.

Durch Schwefelwasserstoff wird aus schwach sauren Lösungen gelbes Schwefelindium gefällt, das in starken Säuren löslich ist.

Aus den Lösungen des Indiumchlorids wird durch Basen das weisse Hydroxyd $In(OH)_3$ gefällt, welches der Thonerde ähnlich sieht und beim Glühen grünlichgelbes Oxyd hinterlässt. Das Hydroxyd ist in überschüssigem Ammoniak nicht löslich, wohl aber in überschüssigen Alkalien.

Aus der Lösung fällt beim Sieden Hydroxyd wieder aus; die Ursache solcher Erscheinungen ist bereits früher (S. 556) dargelegt worden.

Von den Salzen ist nichts besonderes zu sagen; das Sulfat bildet mit Kalium- oder Ammoniumsulfat einen regulären Alaun.

Analytisch wichtig ist das „basische Indiumsulfit“ von der Zusammensetzung $In_2(SO_3)_3 + In_2O_3 + 8\,H_2O$, welches sich als ein sehr schwer löslicher Niederschlag ausscheidet, wenn man die Lösung eines Indiumsalzes mit saurem Natriumsulfit kocht. Es handelt sich hier wahrscheinlich um eine komplexe Verbindung, doch ist über ihre Konstitution nichts bekannt.

Einundvierzigstes Kapitel.

Zinn und Verwandte.

Allgemeines. Ebenso, wie wir im Wismut ein Metall von ausgeprägt metallischem Charakter kennen gelernt haben, welches durch regelmässige Übergänge mit den entschiedenen Nichtmetallen Stickstoff und Phosphor verknüpft ist, so haben wir im Zinn ein Metall, dessen äusserste Verwandten im Silicium und Kohlenstoff zu suchen sind. Auch hier sind die Zwischenglieder vorhanden, welche die Verbindung zwischen den so verschiedenen Endgliedern herstellen.

Zinn ist ein seit dem Altertum bekanntes Metall von weisser Farbe, niedrigem Schmelzpunkt (235°) und grosser Beständigkeit gegen Luft und Wasser bei gewöhnlicher Temperatur. Es findet sich auf der Erdoberfläche nicht in freiem Zustande, sondern nur als Oxyd, ist aber aus diesem durch Kohle so leicht zu reduzieren, dass seine frühe Kenntnis sehr erklärlich ist.

Metallisches Zinn hat die Dichte 7·3 und erstarrt beim Erkalten krystallinisch. Durch Walzen verschwindet diese Beschaffenheit schnell und das Zinn lässt sich zu dünnen Blättern ausbreiten, die als Stanniol eine mannigfaltige Anwendung finden, um einerseits flüchtige Stoffe gegen Verdampfung, andererseits luftempfindliche Stoffe gegen Sauerstoff zu schützen. Die metallische Oberfläche hält sich sehr gut, solange die Temperatur nicht erhöht wird; auch hat die gleichzeitige Wirkung von Luft und Wasser sehr wenig Einfluss auf das Metall, so dass Geräte aus Zinn (oder mit Zinn überzogene) im Haushalt, in den Apotheken und Laboratorien mannigfaltige Anwendung finden. Insbesondere wird im Laboratorium bei der Gewinnung des destillierten Wassers der Wasserdampf in zinnernen Kühlschlangen verdichtet, da es aus diesen nichts Messbares aufnimmt.

Ausser dem gewöhnlichen weissen Zinn ist noch eine graue Form bekannt, welche eine viel geringere Dichte (5·8) hat, und sich gelegentlich aus dem weissen Zinn bildet. Es hat sich herausgestellt, dass es

sich hier um eine enantiotrope Form handelt, deren Beständigkeitsgebiet bei niederen Temperaturen liegt, während das des weissen Zinns höheren Temperaturen angehört. Die Umwandlungstemperatur ist 20°. Trotzdem daher das gewöhnliche weisse Zinn bei den mittleren Temperaturen sich im metastabilen Gebiete befindet, tritt die Bildung des grauen Zinns nur selten ein, da in der Nähe des Umwandlungspunktes die Geschwindigkeit der Umwandlung sehr klein ist. Sie nimmt bei Erniedrigung der Temperatur erst zu und dann ab. Die Zunahme rührt daher, dass im allgemeinen die Umwandlung um so schneller erfolgt, je weiter sich der Stoff vom Gleichgewichtspunkt entfernt. Andererseits bethätigt sich die allgemeine Verkleinerung der Reaktionsgeschwindigkeit durch Temperaturerniedrigung, und das Ergebnis ist, dass bei stetiger Erniedrigung der Temperatur die Umwandlungsgeschwindigkeit erst zu- und dann abnimmt. Die grösste Geschwindigkeit liegt für Zinn etwa bei — 48°; darum ist das Auftreten des grauen Zinns meist bei starker Kälte beobachtet worden.

Bei höherer Temperatur oxydiert sich Zinn ziemlich schnell und geht in sein Dioxyd über. Von verdünnten Säuren wird es nur wenig angegriffen. Konzentrierte Salzsäure löst es unter Wasserstoffentwickelung, Salpetersäure oxydiert es zu unlöslichem Dioxyd. In der Spannungsreihe steht es zwischen Cadmium und Blei.

Das Zinn bildet zwei Reihen von Verbindungen, in denen es zwei-, bez. vierwertig ist; erstere heissen Stanno-, letztere Stanniverbindungen. In der zweiwertigen Reihe bildet es ein elementares Stannoion $Sn^{\cdot\cdot}$; das Oxyd der zweiten Reihe ist ein Säureanhydrid.

Stannoion. Salze des Stannoions erhält man nur schwierig durch Auflösen von Zinn in verdünnten Säuren. Am leichtesten bildet sich das Chlorid, $SnCl_2$, das fast das einzige bekanntere Stannosalz ist. Das Stannoion ist farblos und wirkt giftig.

Aus den Lösungen der Stannosalze fällen lösliche Basen weisses Stannohydroxyd, welches sich in einem Überschusse von Kali oder Natron leicht löst, dagegen in Ammoniak unlöslich ist. Die alkalische Lösung setzt beim Erhitzen metallisches Zinn ab, indem sich ein Salz der Zinnsäure bildet, die dem vierwertigen Typus angehört. Die Reaktion entspricht ganz der Umsetzung des Cuproions in Cupriion und metallisches Kupfer (S. 650). Auch in anderer Beziehung ist die Lösung unbeständig; bewahrt man sie bei Zimmertemperatur auf, so scheidet sich schwarzes Zinnoxydul, SnO, das Anhydrid des Stannohydroxyds ab. Letzteres ist viel schwerer löslich, als das Hydroxyd, und daher genügt die Hydrolyse, welches die alkalische Lösung erfährt, zwar nicht zur Abscheidung des löslichen Hydroxyds, wohl aber zu der des Oxyds. Der Fall liegt ebenso, wie beim Berylliumoxyd (S. 556).

Die Stannosalze gehen leicht in Stanniverbindungen über und sind daher starke Reduktionsmittel. Sie scheiden edle Metalle aus ihren Lösungen ab; Quecksilberchlorid wird erst zu Chlorür reduziert, welches

als weisser Niederschlag auftritt, und dann weiter zu einem grauen Pulver von metallischem Quecksilber. Man benutzt diese recht empfindliche Reaktion sowohl zur Erkennung des Quecksilbers, wie zu der der Stannosalze. Auch der Sauerstoff der Luft wird schnell aufgenommen. Stannosalzlösungen werden an der Luft bald trübe, indem sich schwerlösliche Oxydationsprodukte ausscheiden; man vermeidet die Oxydation möglichst, indem man in die saure Lösung etwas metallisches Zinn bringt, welches entstandene Stanniverbindung wieder reduziert.

Das Zinnchlorür krystallisiert mit $2\,H_2O$ in leichtlöslichen Nadeln, die gewöhnlich an der Oberfläche bereits etwas oxydiert sind und sich daher nicht klar lösen; es heisst im Handel **Zinnsalz** und dient in der Färberei als Beize, sowie als Reduktionsmittel in der Industrie der organischen Verbindungen.

Mit Salzsäure verbindet sich Zinnchlorür zu Stannochlorwasserstoffsäuren, deren es wahrscheinlich mehrere, insbesondere $HSnCl_3$ und H_2SnCl_4, giebt. Die entsprechenden Alkalisalze sind bekannt, krystallisieren gut und erweisen sich als beständiger, als das Zinnchlorür.

Zinnbromür ist dem Chlorür sehr ähnlich. Das **Jodür** ist ein roter, krystallinischer, in Wasser schwerlöslicher Stoff, der sich in Jodwasserstoff und löslichen Jodiden auflöst, also mit ihnen komplexe Verbindungen, Stannojodwasserstoffsäure und deren Salze bildet. Wasser wirkt zersetzend, indem sich Oxyjodide abscheiden, während Jodwasserstoff in Lösung geht.

Schwefelwasserstoff bringt in den Lösungen der Stannosalze einen braunschwarzen Niederschlag hervor, der in verdünnten Säuren nicht löslich ist und **Stannosulfid**, SnS, oder **Zinnsulfür** darstellt. Durch starke Salzsäure wird es unter Schwefelwasserstoffentwickelung gelöst.

Von Schwefelalkalien wird es nicht gelöst, wenn diese keinen Überschuss an Schwefel enthalten, also farblos sind; Alkalipolysulfide lösen es dagegen, wobei gleichzeitig ein Übergang in die Stannireihe stattfindet und ein Salz der Thiozinnsäure gebildet wird. Dies ergiebt sich daraus, dass durch Säuren aus solchen Lösungen nicht mehr schwarzbraunes Sulfür, sondern gelbes Sulfid gefällt wird.

Die Stannireihe. Es ist nicht ganz sicher, ob man in den Lösungen der Salze der Stannireihe das Vorhandensein eines vierwertigen Stanniions $Sn^{····}$ in einigermassen erheblicher Menge anzunehmen hat. Das Stannihydroxyd verhält sich vorwiegend wie eine sehr schwache Säure und die Lösungen der entsprechenden Halogenverbindungen enthalten unzweifelhaft erheblichen Anteil der Verbindung in nichtdissociiertem Zustande. Da indessen das Stannihydroxyd sich auch in anderen Säuren, z. B. Schwefelsäure auflöst, so wird man in den sauren Lösungen doch Kationen annehmen können, die sich vom $Sn(OH)_4$ ableiten, wenn auch die ersten Stufen der elektrolytischen Spaltung, die Kationen $Sn(OH)_3^{·}$, $Sn(OH)_2^{··}$ und $Sn(OH)^{···}$ vorwiegen werden.

Wenn man Zinn im Chlorstrome erhitzt, so verbindet es sich mit diesem zu Zinntetrachlorid oder Stannichlorid, $SnCl_4$, welches als eine farblose Flüssigkeit von der Dichte 2·2 und dem Siedepunkte 120° überdestilliert. An der Luft raucht sie stark, da sie sich mit Wasser umsetzt; in Wasser löst sie sich unter bedeutender Wärmeentwickelung zu einer klaren Flüssigkeit auf. Diese enthält, namentlich im konzentrierteren Zustande, noch einen Anteil unveränderten Chlorids gelöst, denn sie lässt dieses beim Sieden mit den Wasserdämpfen zusammen übergehen. Der grösste Teil ist indessen hydrolytisch gespalten und die verdünnte Lösung enthält wesentlich Salzsäure neben kolloidal gelöstem Stannihydroxyd. Dies geht daraus hervor, dass die Lösung einerseits alle Eigenschaften einer entsprechend verdünnten Salzsäurelösung zeigt, andererseits daraus, dass aus der Lösung sich im Laufe der Zeit der grössere Teil des Zinns in Gestalt eines weissen gallertartigen Niederschlages von Stannihydroxyd abscheidet.

Wenn man geringe Wassermengen unter Vermeidung einer Erhitzung mit dem Zinnchlorid sich vereinigen lässt, so entstehen verschiedene Hydrate mit 3 bis $9\,H_2O$, von denen das erste das beständigste ist. Es sind krystallinische Stoffe, die sich in Wasser zu Flüssigkeiten lösen, welche dieselben Eigenschaften haben wie die unmittelbar hergestellte Lösung des Tetrachlorids.

Mit Chlorwasserstoff vereinigt sich das Tetrachlorid zu einer Stannichlorwasserstoffsäure H_2SnCl_6, welche man auch mit $6\,H_2O$ in fester Gestalt erhalten kann. Die Krystalle schmelzen schon bei 28°. Die Säure bildet schön krystallisierende Alkalisalze, die sich auch aus Zinntetrachlorid und den betreffenden Alkalichloriden bilden. Das Ammoniumsalz $(NH_4)_2SnCl_6$ krystallisiert wasserfrei und dient als Beize in der Färberei unter dem Namen Pinksalz.

Der aus der wässerigen Lösung des Zinnchlorids langsam sich ausscheidende Niederschlag von Stannihydroxyd wird augenblicklich erhalten, wenn man die Lösung durch eine Base sättigt. Es entsteht dann ein gallertartiger Niederschlag von $Sn(OH)_4$, der sich in verdünnten Säuren auflöst; aus den Lösungen fällt er nach einiger Zeit wieder freiwillig aus. Es handelt sich also wahrscheinlich um eine kolloidale Lösung, die dadurch zerfällt, dass das Stannihydroxyd sich langsam in eine andere, weniger lösliche Form verwandelt. Die gleiche Umwandlung findet auch in der ursprünglichen salzsauren Lösung statt, denn das aus verschieden alten Lösungen gefällte Hydroxyd hat verschiedene Eigenschaften.

Ein Überschuss von Kali oder Natron löst den Niederschlag wieder auf, indem sich ein zinnsaures Salz oder Stannat bildet. Die Lösung reagiert stark basisch, zum Zeichen, dass das Salz hydrolytisch gespalten ist. Aus der Lösung in Kali kann man ein Salz K_2SnO_3 in Krystallen erhalten; die Zinnsäure ist also hier eine zweibasische Säure, der Kohlensäure H_2CO_3 vergleichbar. Ausserdem ist noch eine Anzahl anderer Salze bekannt, die mehrere Verbindungsgewichte Zinn auf zwei Kalium

enthalten, also die Salze „kondensierter“ Zinnsäuren sind; sie sind aber meist nicht gut charakterisiert und unbeständig.

Von dieser Zinnsäure verschieden ist eine andere Verbindung gleicher Zusammensetzung, welche man durch Einwirkung von Salpetersäure auf metallisches Zinn erhält und gewöhnlich Metazinnsäure nennt. Die erste Wirkung der Salpetersäure auf Zinn führt zu der Bildung des Stannonitrats, das man auch nachweisen kann, wenn man verdünnte Säure in der Kälte anwendet. Dann wirkt die Salpetersäure als Oxydationsmittel auf das Stannoion und es entsteht Stanninitrat, das alsbald in Stannihydroxyd und freie Salpetersäure zerfällt. Ersteres scheidet sich ab und die Abscheidung ist vollständig, wenn man die Flüssigkeit einmal zur Trockne verdampft. Das hierbei entstehende Hydroxyd hat wesentlich andere Eigenschaften, als das aus dem Tetrachlorid erhaltene. In verdünnten Säuren ist es nicht löslich; erwärmt man es aber mit etwas stärkeren Säuren, so ist es zwar in diesen nicht löslich, geht aber in Lösung, wenn man die Säure abgiesst und durch Wasser ersetzt. Dies rührt daher, dass es Säure aufnimmt und Salze bildet, die zwar in der überschüssigen Säure nicht löslich sind, wohl aber in reinem Wasser. Aus diesen Lösungen fällt es namentlich durch Zusatz von Schwefelsäure schnell wieder aus. In Alkalien löst sich die Metazinnsäure wie die gewöhnliche auf; aus der Lösung wird durch Säuren wieder Metazinnsäure gefällt. Schmilzt man jedoch das Salz mit überschüssigem Kali, so fällen andere Säuren gewöhnliche Zinnsäure.

Das Verhältnis beider Zinnsäuren ist noch nicht klargestellt. Wahrscheinlich giebt es eine ganze Anzahl von Übergangsgliedern zwischen beiden Formen, und die Metazinnsäure ist die beständigste Endform. Dies wird dadurch wahrscheinlich, dass die gewöhnliche Zinnsäure bei sehr langem Aufbewahren unter Wasser in einen Stoff von den Eigenschaften der Metasäure übergeht.

Zinnsulfid. Aus den sauren Stannilösungen fällt Schwefelwasserstoff einen gelben Niederschlag von Stannisulfid, SnS_2, der in verdünnten Säuren nicht löslich ist, in Schwefelalkalien sich dagegen leicht löst. Es bilden sich dabei die Salze des Thiozinnions, SnS_3'', von denen viele im festen Zustande hergestellt worden sind. Durch Säuren wird aus ihnen zunächst die freie Thiozinnsäure abgeschieden, die indessen ebensowenig beständig ist, wie die anderen Metallthiosäuren, sondern in Schwefelwasserstoff und Zinndisulfid zerfällt.

Zinndisulfid lässt sich auch auf trockenem Wege durch Erhitzen von Zinn und Schwefel (am besten bei Gegenwart von Salmiak) gewinnen, wobei ein krystallinisches, goldglänzendes Produkt gebildet wird, das aus kleinen Schüppchen besteht. Wegen seines goldähnlichen Aussehens wird es Musivgold genannt.

Legierungen des Zinns. Zinn lässt sich mit den meisten Metallen nach allen Verhältnissen zusammenschmelzen und giebt Legierungen, von denen viele in der Technik angewendet werden. Mit Blei

erhält man ein weisses Metallgemisch, das leichter schmilzt, als seine Bestandteile; man benutzt es zum Vereinigen anderer Metalle als Weichlot.

Mit Kupfer bildet das Zinn Legierungen, die etwas mehr den Charakter chemischer Verbindungen tragen, da ihre Eigenschaften von denen der Bestandteile abweichen. Je nach der Zinnmenge gewinnt man Bronze für Statuen und Geschütze, Glockenmetall und Spiegelmetall. Britanniametall (S. 715) besteht aus Zinn mit $^1/_{10}$ Antimon.

Eine sehr ausgedehnte Verwendung hat das Zinn zum Überziehen anderer Metalle. Kupfergeräte, die zu häuslichen Zwecken dienen, werden verzinnt, damit beim Gebrauch keine giftigen Kupferverbindungen in die Speisen gelangen. Ferner wird Eisenblech durch Verzinnen mit einer weissen, fast silberglänzenden Schicht überzogen, welche das Eisen gegen das Rosten schützt und eine sehr leichte Verbindung durch Löten mit Weichlot (s. o.) gestattet. Das auf solche Weise hergestellte Weissblech findet eine ungemein ausgedehnte Anwendung; es sei nur an die Herstellung luftdicht schliessender Gefässe zum Aufbewahren von Esswaren, die Konservenbüchsen, erinnert. Dauerhafter, als die aus Weissblech hergestellten Gegenstände, an denen infolge der Bearbeitung immer ungeschützte Stellen vorhanden sind, an denen das Blech bei Berührung mit Wasser durchrostet, sind die im Stück verzinnten Eisengeräte.

Endlich sei noch die Verwendung des Zinns zur Belegung von Glasspiegeln erwähnt. Sie beruht darauf, dass man ein genügend grosses Stück Blattzinn amalgamiert, d. h. mit Quecksilber überzieht und die gut gereinigte Glasplatte darauf legt. Durch Aufrichten der Platte lässt man das überschüssige Quecksilber ablaufen, und es bildet sich allmählich ein krystallisiertes Amalgam, das an der Glasseite dem Spiegel dicht anliegt. Gegenwärtig sind die Zinn-Quecksilberspiegel fast ganz von den versilberten verdrängt; wegen der viel geringeren Dicke der Silberschicht lassen sich diese billiger herstellen, als die Quecksilberspiegel, deren Fabrikation ohnedies wegen des giftigen Quecksilbers Bedenken unterliegt.

Titan, Germanium, Zirkonium und Thorium. An das Zinn schliessen sich die eben genannten Elemente unmittelbar an. Sie kommen bis auf das erstgenannte in der Erdrinde nur spärlich vor. Sie stellen sich in ihren Eigenschaften derart zwischen Silicium und Zinn, dass sie mit steigendem Verbindungsgewicht immer mehr den metallischen Charakter entwickeln. Sie sind durch die Bildung leichtflüchtiger Tetrachloride ausgezeichnet, deren Siedepunkt indessen mit dem Verbindungsgewicht schnell zunimmt, und ihre wichtigsten Verbindungen entsprechen dem vierwertigen Typus. Dies ist der wesentlichste Grund, sie dem Zinn anzuschliessen. Die Eigenschaften ihrer Schwefelverbindungen gäben keinen solchen, da diese ausser beim Germanium so unbeständig sind, dass man sie in wässeriger Lösung nicht herstellen kann.

Die Ähnlichkeit der genannten Elemente mit dem Silicium tritt andererseits in ihrer Fähigkeit hervor, mit Fluor komplexe Säuren vom Typus H_2MFl_6 zu bilden, deren Salze meist schwerlöslich sind und gut krystallisieren.

Titan. Verbindungen des Titans kommen in der Natur zwar sehr verbreitet vor, sie sind aber nirgend in grossen Massen angesammelt und entziehen sich daher der unmittelbaren Beobachtung. Die Form des Vorkommens ist das Titandioxyd, TiO_2, oder dessen Salze.

Titandioxyd bietet ein ausgezeichnetes Beispiel der Polymorphie, denn es tritt in der Natur in drei verschiedenen Arten auf, die verschiedene Krystallgestalt, verschiedene Dichte u. s. w. haben. Die häufigste ist die des Rutils, der quadratisch, isomorph mit dem Zinnstein krystallisiert. Der Anatas ist gleichfalls quadratisch, aber von ganz anderen Eigenschaften, und die dritte, rhombische Art heisst Brookit.

Titandioxyd ist ebenso wie Siliciumdioxyd das Anhydrid einer sehr schwachen Säure, deren Alkalisalze man erhält, wenn man das Dioxyd mit den Hydroxyden oder Karbonaten der Alkalien schmilzt. Durch Wasser werden diese Salze, z. B. das Kaliumtitanat, K_2TiO_3, zersetzt, indem schwerlösliches saures Titanat sich ausscheidet und freies Alkali in Lösung geht.

Andererseits sind beim Titandioxyd bereits schwachbasische Eigenschaften entwickelt, denn der eben erwähnte Niederschlag löst sich in Säuren zu einer klaren Flüssigkeit. Ebenso erhält man eine solche durch Auflösung des dem Titandioxyd entsprechenden Titantetrachlorid (s. u.) in Wasser. Doch ist anscheinend die Lösung von kolloidalem Charakter, denn bei längerem Kochen, namentlich der schwefelsauren Lösung (oder der salzsauren nach Zusatz von Natriumsulfat), fällt Titansäure als ein nun in Säuren nicht mehr löslicher Niederschlag heraus. Man bedient sich dieses Verfahrens zur Abscheidung der Titansäure aus ihren Verbindungen, nachdem man sie vorher durch Schmelzen mit saurem Kaliumsulfat in Lösung gebracht hat. Die Titansäure verhält sich also ähnlich, wie die Zinnsäure, und man hat auch die entsprechenden zwei Modifikationen bei ihr unterschieden. Hier wie dort wird es sich aber wahrscheinlich eher um die Endglieder einer stetigen Reihe verschiedener Zustände handeln.

Aus dem Titandioxyd kann man durch Erhitzen mit Kohle im Chlorstrome das Titantetrachlorid, $TiCl_4$, als eine bei 135° siedende, an der Luft stark rauchende Flüssigkeit erhalten, die sich in Wasser unter starker Erhitzung zu einer klaren Flüssigkeit auflöst. Durch Neutralisation dieser Flüssigkeit erhält man einen Niederschlag von Titansäure, der in Säuren löslich ist (s. o.).

Während keine Anzeichen für die Bildung einer Titanchlorwasserstoffsäure sprechen, ist ein Titanfluorion TiF_6'' bekannt. Es entsteht sehr leicht bei der Einwirkung von Fluorwasserstoffsäure auf Titansäure. Die freie Säure ist in den so entstehenden Lösungen anzunehmen; sie

ist für sich nicht bekannt. Von ihren Salzen ist das Kaliumsalz, $K_2TiF_6.H_2O$, am besten bekannt; es ist ein in Wasser ziemlich schwer lösliches Salz (in 100 Teilen Wasser bei Zimmertemperatur), das sehr leicht in grossen Krystallen zu erhalten ist, wenn man Titansäure in Flusssäure löst und ein Kaliumsalz zufügt. In diesen Verbindungen tritt die Ähnlichkeit mit Silicium besonders deutlich zu Tage (S. 474).

Neben der vierwertigen Stufe des Titans besteht noch eine zwei-, eine drei- und eine sechswertige, die von untergeordneter Bedeutung sind. Aus dem Tetrachlorid gewinnt man durch Erhitzen des Dampfes mit Wasserstoff das Trichlorid in Gestalt violetter Schuppen, die sich in Wasser zu einer violetten Flüssigkeit auflösen, welche sich an der Luft leicht oxydiert und Titansäure fallen lässt. Auch aus den sauren Lösungen der Titansäure kann man durch Reduktion mit Zink oder Natriumamalgam solche violette Lösungen erhalten. Mit Fluorwasserstoffsäure und löslichen Fluoriden bilden sich Salze einer Titanofluorwasserstoffsäure, H_3TiFl_6, die gleichfalls violett gefärbt sind.

Erhitzt man das Titantrichlorid für sich, so zerfällt es in Tetrachlorid, welches entweicht, und schwerflüchtiges Dichlorid, welches in den kälteren Teilen des Apparates sich als eine schwarze Krystallmasse ansammelt, die bei Rotglut verdampft. Mit Wasser reagiert die Verbindung heftig und giebt eine gelbbraune Lösung, die sich an der Luft oxydiert. Durch sehr energische Reduktion der sauren Titanlösungen mit Natriumamalgam erhält man gleichfalls Verbindungen dieser Reihe.

Endlich giebt es noch eine höhere Oxydationsstufe des Titans, welche entsteht, wenn man eine Lösung von Titansäure in konzentrierter Schwefelsäure mit Wasserstoffperoxyd versetzt. Die Flüssigkeit färbt sich alsbald tief gelb, und die Reaktion ist schon bei so kleinen Mengen sichtbar, dass sie als eines der besten Erkennungszeichen des Wasserstoffperoxyds benutzt wird. Aus der Lösung kann man einen gelben festen Stoff von der Zusammensetzung TiO_3 durch Neutralisation der Schwefelsäure abscheiden.

Stickstofftitan. Eine besondere Verbindungsneigung zeigt das Titan gegenüber dem Stickstoff. Es vereinigt sich mit diesem bei höherer Temperatur so bereitwillig, dass die meisten Präparate, welche früher als metallisches Titan angesehen wurden, grösstenteils aus Stickstofftitan bestanden haben. Eine metallglänzende Masse, die in den Hochöfen häufig zu finden ist, und die man früher für Titanmetall gehalten hat, ist als Cyanstickstofftitan, $Ti_{10}C_2N_8$, erkannt worden. Reduziert man Kaliumtitanfluorid mit Natrium oder Kalium, so verbindet sich das entstehende Titan alsbald mit dem Stickstoff der vorhandenen Luft. Von solchen Stickstoffverbindungen, die man am leichtesten durch gemeinsames Erhitzen von Titanchlorid und Ammoniak im glühenden Rohr gewinnt, sind zwei bekannt, die den Formeln Ti_3N_4 und TiN_2 entsprechen. Es sind metallglänzende, krystallinische Stoffe, die beim Schmelzen mit Kali oder Natron reichlich Ammoniak entwickeln, indem sie in Titanate übergehen.

Das Verbindungsgewicht des Titans ist $Ti = 48{\cdot}1$.

Germanium ist ein äusserst selten vorkommendes Element. Es lässt sich aus seinen Sauerstoffverbindungen durch Glühen mit Kohle reduzieren und stellt sich dann als ein sehr sprödes, bei etwa 900° schmelzendes Metall von 5·5 Dichte dar, welches in verdünnten Säuren nicht löslich ist, von Königswasser gelöst und von Salpetersäure in Dioxyd verwandelt wird. Es bildet eine zwei- und eine vierwertige Reihe von Verbindungen; die vierwertige ist die beständigere.

Germaniumdioxyd, GeO_2, entsteht aus dem Metall durch Erhitzen an der Luft und ist ein weisses Pulver, das sich in viel Wasser erst zu einer milchigen Masse verteilt und dann auflöst. Es löst sich in Alkalien zu Salzen der Germaniumsäure, aber auch in Säuren, verhält sich also ähnlich dem Zinndioxyd. Diese salzartigen Verbindungen sind schlecht charakterisiert.

Mit Chlor bildet Germanium ein Tetrachlorid $GeCl_4$, welches eine farblose, an feuchter Luft rauchende Flüssigkeit ist, die schon bei 86° siedet und sich in Wasser unter Wärmeentwickelung auflöst. Die Verbindung $GeHCl_3$, das „Germaniumchloroform“ (vgl. S. 409), entsteht durch Einwirkung von Chlorwasserstoff auf metallisches Germanium; sie ist dem Tetrachlorid sehr ähnlich und siedet bei 72°.

Germaniumfluorid ist nicht bekannt; dagegen giebt es eine Germaniumfluorwasserstoffsäure H_2GeFl_6, die der Kieselflusssäure entsprechend zusammengesetzt ist und wohlkrystallisierte, in Wasser meist schwerlösliche Salze bildet.

Germaniumsulfid, GeS_2, ist ein weisses Pulver, das sehr leicht in den kolloidalen Zustand übergeht und deshalb nur durch grossen Überschuss von Säuren gefällt werden kann. Es entsteht, wenn man durch Versetzung germaniumhaltiger Lösungen mit löslichen Sulfiden Salze des Thiogermaniumions, GeS_3'', erzeugt hat und diese durch überschüssige Säure zersetzt. In Wasser ist es etwas löslich und giebt mit Metallsalzen farbige Fällungen. Ein Silbersalz der Thiogermaniumsäure ist der Argyrodit, das Mineral, in welchem Germanium zuerst 1886 durch Winkler entdeckt wurde.

Von den Verbindungen der zweiwertigen Reihe ist das Sulfür, GeS, am besten bekannt; es wird durch vorsichtige Reduktion des Sulfids erhalten und bildet grauschwarze Krystalle von metallischem Glanze. Aus wässerigen Lösungen fällt es rotbraun, unlöslich im Überschuss von Säuren. Gegen Schwefelalkalien verhält es sich wie das Zinnsulfür. In Wasser ist es ein wenig löslich.

Zirkonium hat seinen Namen von dem Mineral Zirkon, das ein Silikat der Zirkonerde ist; letztere wurde 1789 von Klaproth als eine besondere Erde erkannt. Das metallische Zirkonium wird durch Erhitzen der Kaliumfluorverbindung mit Aluminium oder Natrium erhalten; ersteres giebt unter geeigneten Bedingungen (hohe Temperatur) sehr schwer schmelzbares krystallinisches Zirkonium in Gestalt hellgrauer Blätter;

letzteres giebt ein schwarzes Pulver von amorphem Zirkonium, das sich leicht kolloidal aufschlämmt. Das krystallisierte ist gegen chemische Angriffe sehr widerstandsfähig und geht nur bei hohen Temperaturen in Verbindungen über. Das Verbindungsgewicht ist Zr = 90·7.

Zirkonium bildet nur eine Reihe von Verbindungen, die dem vierwertigen Typus angehören. Das Hydroxyd hat wesentlich basische Beschaffenheit, da es in Alkalien nicht löslich ist, doch sind seine Eigenschaften die einer sehr schwachen Base. Man erhält es, wenn man Zirkon durch Schmelzen mit saurem Natriumsulfat aufschliesst und aus der sauren Lösung die Zirkonerde mit Ammoniak fällt. Der Niederschlag hat nach dem Trocknen die Zusammensetzung $ZrO(OH)_2$ und ist in Wasser ein wenig löslich; die Lösung reagiert basisch. Er geht schon beim Stehen in der Wärme unter der Flüssigkeit in eine schwerlösliche Form über; beim Erhitzen der trockenen Substanz tritt ein plötzliches Erglühen ein, indem sich das Anhydrid bildet, das in verdünnten Säuren nicht löslich ist und das nur durch langes Erhitzen mit konzentrierter Schwefelsäure in Lösung gebracht werden kann.

Die normalen Zirkoniumsalze leiten sich vom vierwertigen Hydroxyd $Zr(OH)_4$ ab; von ihnen ist das Sulfat $Zr(SO_4)_2$ das bekannteste, das als eine leichtlösliche krystallinische Masse mit $4 H_2O$ erhalten wird, die sich beim Erhitzen unter Entweichen des Wassers wie Alaun aufbläht. Die Lösung des Sulfats löst in der Wärme noch mehr von dem Hydroxyd auf und bildet basische Salze; ebenso sind saure bekannt.

Der als Mineral vorkommende Zirkon ist das normale Silikat: $ZrSiO_4$. Die rot gefärbten Abarten heissen Hyacinth und dienen als Schmucksteine.

Erhitzt man ein Gemenge von Zirkondioxyd und Kohle im Chlorstrome, so bildet sich das Zirkontetrachlorid, $ZrCl_4$, eine feste weisse Masse, die ziemlich leicht flüchtig ist.

Das entsprechende Zirkontetrafluorid ist eine weisse, viel schwerer flüchtige Masse, die mit Fluorwasserstoffsäure die Zirkonfluorwasserstoffsäure, H_2ZrFl_6, bildet, deren Salze schwerlöslich sind und meist gut krystallisieren. Ausser den Salzen dieses Typus sind noch andere hergestellt worden, die sich als Doppelsalze mit den Alkalifluoriden auffassen lassen.

Ein Schwefelzirkonium lässt sich auf nassem Wege nicht erhalten; aus den Elementen kann man es durch Erhitzen herstellen.

Thorium. Als letztes Glied der Zinngruppe und gleichzeitig als eines der Elemente mit dem höchsten Verbindungsgewicht ist das Thorium zu nennen. Das Element ist 1828 von Berzelius entdeckt worden, nachdem er früher Yttriumphosphat irrtümlich als eine neue Erde angesehen und Thorerde genannt hatte. Sein Verbindungsgewicht ist Th = 232·5.

Thorium kommt wie Zirkonium hauptsächlich als Silikat, Thorit, und ausserdem noch als Bestandteil verschiedener seltener Mineralien vor. Während es lange Zeit nur als eine chemische Seltenheit angesehen wurde, ist es in neuerer Zeit zu einer hervorragenden technischen Bedeutung

gelangt, da die leuchtende Masse des Gasglühlichtes, die „Glühstrümpfe“, wesentlich aus Thorerde bestehen.

Metallisches Thorium wird aus dem Kaliumthorfluorid durch Reduktion mit Kalium gewonnen. Es ist ein graues, metallisch glänzendes Pulver, das noch nicht geschmolzen worden ist und im Sauerstoff bei höherer Temperatur unter glänzender Lichtentwickelung verbrennt.

In seinen Verbindungen zeigt sich Thorium vierwertig; sein Hydroxyd ist zwar keine starke Base, zeigt aber doch die basischen Eigenschaften besser entwickelt, als die verwandten Stoffe niederen Verbindungsgewichtes. Es wird aus den Salzen durch Ammoniak oder Alkalien gefällt und ist im Überschusse des Fällungsmittels nicht löslich. Ähnlich den anderen Dioxyden dieser Gruppe kommt es in mehreren Formen von verschiedener Beständigkeit vor; während das frisch hergestellte, weisse, gallertartige Hydroxyd sich leicht in Säuren löst, wird durch Erhitzen eine schwerlösliche Modifikation gebildet. Beim Glühen geht das Hydroxyd in das Dioxyd ThO_2 über, welches ein weisses, leichtes Pulver darstellt. Dies Oxyd ist in Säuren nicht löslich, ausser in heisser starker Schwefelsäure. Das durch Erhitzen des Oxalats erhaltene Oxyd giebt beim Abdampfen mit Salpetersäure oder Salzsäure einen Rückstand, der sich zwar nicht in verdünnter Säure, wohl aber in Wasser löst; die Lösung hat kolloidalen Charakter. Das Verhalten erinnert an das der Zinnsäure (S. 733).

Von den Salzen sind das Sulfat und das Nitrat die bekanntesten. Thoriumsulfat, $Th(SO_4)_2$, krystallisiert je nach der Temperatur mit verschiedenem Wassergehalt. Diese verschiedenen Formen wandeln sich verhältnismässig langsam ineinander um, so dass es leicht ist, Lösungen mittels einer dieser Formen zu erzeugen, die für andere stark übersättigt sind. Hierauf beruht ein eigentümliches Verhalten des Sulfats, dessen man sich zur Reinigung der Thoriumverbindungen bedient. Man stellt durch Erhitzen das wasserfreie Sulfat her und löst es in eiskaltem Wasser auf. Dann entsteht eine Lösung, die in Bezug auf das wasserfreie Sulfat gesättigt, in Bezug auf ein krystallwasserhaltiges Salz mit $4\,H_2O$ aber stark übersättigt ist. Da die Löslichkeit dieses letzteren Salzes ausserdem mit steigender Temperatur stark abnimmt, so wird eine in der Kälte mit dem wasserfreien Salze hergestellte Lösung beim Erwärmen immer mehr übersättigt in Bezug auf das Salz mit $4\,H_2O$, und daher tritt bald die freiwillige Ausscheidung dieses Hydrats ein. Erhitzt man dies Salz, bis es das Krystallwasser verloren hat, so wird es wieder in kaltem Wasser leichtlöslich und verhält sich wie eben geschildert.

Thoriumnitrat, $Th(NO_3)_4 . 6\,H_2O$, ist ein sehr leicht lösliches Salz, das man durch Auflösen frisch gefällter Thorerde in Salpetersäure gewinnt. Es dient für die Herstellung der Glühstrümpfe, indem man ein baumwollenes Gewebe mit einer konzentrierten Lösung des Salzes tränkt, trocknet und erhitzt. Das Gewebe verbrennt und die Thorerde bleibt als ein weisses, etwas zusammenhängendes Skelett zurück. Durch starkes

Glühen in einer unter stärkerem Druck erzeugten Bunsenflamme, wobei sich die Körper noch merklich zusammenziehen, werden sie für den Gebrauch fertig gemacht.

Das Leuchten der Glühstrümpfe beruht auf ihrer starken Erhitzung in einer geeignet gestalteten Bunsenflamme. Es ist eine sehr bemerkenswerte Thatsache, dass reine Thorerde nur schlecht leuchtende Glühstrümpfe giebt; damit sie kräftig leuchten, müssen sie geringe Mengen gewisser anderer Stoffe enthalten, unter denen sich ein Zusatz von einem Prozent Ceroxyd (S. 571) am besten bewährt hat. Die Ursache dieses Einflusses ist nicht ganz unzweifelhaft festgestellt worden; die wahrscheinlichste Ansicht ist die, dass durch den Zusatz eine katalytische Beschleunigung der Verbrennung des Gemenges aus Leuchtgas und Luft in unmittelbarer Berührung mit dem Thorerdeskelett bewirkt wird, wodurch eine entsprechend höhere Temperatur entsteht.

Die Neigung zur Bildung der komplexen Fluorsalze (vgl. S. 736) ist beim Thorium schon stark vermindert; Thoriumfluorid ist ein Niederschlag, der sich nicht in überschüssiger Fluorwasserstoffsäure löst, also auch die Bildung einer Thorfluorwasserstoffsäure nicht erkennen lässt. Doch ist immerhin noch ein Kaliumthoriumfluorid, $K_2ThF_6 . 4\,H_2O$, als ein fast unlösliches krystallinisches Pulver bekannt.

Eine sehr merkwürdige Eigenschaft der Thoriumverbindungen ist die, dass von ihnen Wirkungen ausgehen, welche feste Stoffe durchdringen und sich durch die Beeinflussung der photographischen Platte, sowie die Änderung der elektrischen Eigenschaften der Luft kennzeichnen. Bei der Besprechung des Urans, an dem solche Wirkungen sich noch viel stärker gezeigt haben, wird auf diese Dinge eingegangen werden.

Zweiundvierzigstes Kapitel.

Uran, Wolfram und Molybdän.

Allgemeines. Die drei genannten Elemente schliessen sich in manchen Eigenschaften dem Chrom an, so dass sie im Zusammenhange mit diesem hätten behandelt werden können. Doch gehören sie wegen der Bildung von Thiosäuren so unzweifelhaft der gegenwärtigen Klasse von Metallen an (während das Chrom aus wässeriger Lösung überhaupt keine Schwefelverbindung bildet), dass ihre Trennung vom Chrom angemessen erschien.

Die Elemente Uran, Wolfram und Molybdän sind dadurch gekennzeichnet, dass ihre beständigsten Sauerstoffverbindungen die Zusammensetzung MeO_3 haben und Anhydride von Säuren sind. Gemäss der allgemeinen Regel sind die sauren Eigenschaften bei dem Element mit dem höchsten Verbindungsgewicht am wenigsten ausgeprägt und nehmen mit abnehmendem Verbindungsgewicht deutlich zu.

Alle drei Elemente gehören zu den weniger häufigen, wenn sie auch nicht als selten zu bezeichnen sind. Sie stellen schwerschmelzbare Metalle dar, die sich an der Luft gut halten, im reinen Zustande aber keine Verwendung gefunden haben.

Uran hat von allen bekannten Elementen das höchste Verbindungsgewicht, U = 239·5.

Uran. Das Uran ist von Klaproth entdeckt worden. Mit dem metallischen Uran war es ähnlich wie mit dem Vanadin gegangen, indem das metallisch kupferbraun aussehende Dioxyd, das bei der Reduktion der höheren Sauerstoffverbindungen leicht entsteht, für das Metall angesehen wurde. Das wirkliche Uran ist dann durch Einwirkung von Natrium auf die Chlorverbindung erhalten worden und stellt sich als ein weisses, schwer schmelzbares Metall dar, das sich in verdünnten Säuren ziemlich leicht löst und in der Spannungsreihe etwa beim Cadmium steht.

Das Uran bildet eine ganze Reihe verschiedener Verbindungsstufen, die das Element drei- bis achtwertig erscheinen lassen. Am bekanntesten und wichtigsten sind die Verbindungen des vierwertigen und namentlich die des sechswertigen Typus.

Aus den natürlich vorkommenden Uranverbindungen gewinnt man durch Oxydation Salze des Uranyls, d. h. des zweiwertigen Kations $UO_2^{\cdot\cdot}$. Das normale Hydroxyd des sechswertigen Urans $U(OH)_6$ hat sowohl saure, wie basische Eigenschaften. Die letzteren sind nicht stark genug entwickelt, dass alle sechs Hydroxyle durch Säurereste vertretbar wären; wohl aber sind es zwei von ihnen. In den Salzen besteht also das zweiwertige Kation $U(OH)_4^{\cdot\cdot}$, oder dessen Anhydrid $UO_2^{\cdot\cdot}$, das Uranyl, welches wie ein anderes zweiwertiges Kation Salze bildet.

*Man hat in diesem Vorkommen eines „sauerstoffhaltigen Metalls" etwas Auffallendes und Ungewöhnliches gesehen, doch ist sie von dem Gesichtspunkt aus leicht verständlich, dass in mehrwertigen Säuren und Basen der Ersatz des Wasserstoff- oder Hydroxylions um so schwieriger wird, je weiter er vorschreitet. Ebenso wie die Phosphorsäure sich in wässeriger Lösung vorwiegend als eine zweibasische Säure verhält und Salze des Anions PO_4H'' bildet, da die des Anions PO_4''' zu starke Hydrolyse erleiden, um in erheblicher Menge anwesend zu sein, so ist auch die Hydrolyse der Uransalze, welche den höheren Kationen $U(OH)_3^{\cdot\cdot\cdot}$, $U(OH)_2^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$ u. s. w. entsprechen, zu stark, als dass diese Salze sich bemerkbar machen könnten. Ist doch schon das zweite Kation $U(OH)_4^{\cdot\cdot}$ der Hydrolyse soweit unterworfen, dass seine Salze deutlich sauer reagieren.

Das Uranylion $UO_2^{\cdot\cdot}$ ist hellgelb mit grüner Fluorescenz gefärbt und zeigt im Spektralapparat eine Anzahl bestimmter Absorptionsstreifen. Von den Salzen ist das Nitrat, $UO_2(NO_3)_2 \cdot 6\,H_2O$, am bekanntesten, das gelbe, grün fluorescierende Krystalle bildet, die in Wasser leichtlöslich sind und als Ausgangspunkt für die Gewinnung anderer Uranverbindungen dienen.

Durch lösliche Basen erhält man aus dem Nitrat einen gelben Niederschlag, der zwar wesentlich aus dem Uranylhydroxyd $UO_2(OH)_2$, bez. $U(OH)_6$ besteht, dabei aber immer etwas von der Base in Gestalt eines Uranats oder Salzes der Uransäure (s. u.) enthält. Durch Abdampfen einer Lösung des Uranylnitrats in Alkohol, wobei der Alkohol zur Zerstörung des Nitrations dient, erhält man ein gelbes alkalifreies Pulver von der Zusammensetzung $UO_2(OH)_2$. Andere Darstellungsweisen ergeben $U(OH)_6$. Dieses Uranylhydroxyd löst sich in Säuren auf und bildet die entsprechenden, oft komplexen Uranylsalze.

Uranyl hat eine ausgesprochene Neigung, komplexe Verbindungen zu bilden; solche entstehen fast mit allen organischen Säuren. Von Interesse ist unter ihnen das Oxalat, welches sehr lichtempfindlich ist und im Sonnenlichte stürmisch Gas entwickelt. Dabei findet nicht eine Oxydation der Oxalsäure unter Reduktion des Uranyls statt, sondern das entweichende Gas ist ein Gemenge von Kohlenoxyd und Kohlendioxyd, und es entsteht gleichzeitig ein Niederschlag von Uranylhydroxyd. Die Oxalsäure erleidet also im Lichte dieselbe Zersetzung, wie durch Erhitzen unter Wasserentziehung (S. 420), und das Uran wirkt katalytisch. Ähnliche Zersetzungen zeigen die Uranylsalze anderer organischer Säuren im Lichte.

Mit Phosphorsäure bildet Uranyl ein in Essigsäure nicht lösliches Phosphat UO_2HPO_4, oder bei Gegenwart von Ammoniaksalzen $UO_2(NH_4)PO_4$. Man benutzt diese Fällung zur massanalytischen Bestimmung der Phosphorsäure, indem man die phosphorsäurehaltige Flüssigkeit mit Ammoniumacetat und Essigsäure versetzt und so lange Uranylnitratlösung von bekanntem Gehalt zufügt, bis ein Tropfen der Lösung mit Blutlaugensalz eine rote Färbung giebt. Letztere rührt vom Uranylferrocyanid her, welches einen intensiv braunrot gefärbten, in verdünnten Säuren nicht löslichen Niederschlag darstellt.

Das Uranylhydroxyd kann ferner als Säure wirken, und bildet Salze vom Typus der Chromsäure und Dichromsäure. Erstere erhält man durch Glühen von Uranverbindungen mit Alkalisalzen an der Luft als gelbrote krystallinische Massen, die in Wasser nicht merklich löslich sind, sich aber in Säuren lösen. Letztere fallen aus den Lösungen der Uranylsalze aus, wenn diese mit überschüssigem Alkali versetzt werden. Die Niederschläge sind im Überschuss des Fällungsmittels nicht löslich. Von diesen Verbindungen ist das Natriumsalz $Na_2U_2O_7 . 6\,H_2O$ als Urangelb im Handel und dient zum Färben von Glas.

Uranhaltiges Glas ist von hellgelber Farbe und zeigt eine glänzend grüne Fluorescenz; es wird deshalb zur Herstellung von Weingläsern u. dergl. verwendet.

Durch Reduktionsmittel, z. B. Zink in sauren Lösungen, gehen die Uranylsalze in die Salze der vierwertigen Uranoreihe über. Die Lösungen färben sich dabei schön grün, welches die Farbe des Uranoions $U^{····}$ ist. Am besten bekannt ist das Sulfat, das in dunkelgrünen

wasserhaltigen Krystallen als $U(SO_4)_2 . 4 H_2O$ erhalten wird, wenn man Uranylsulfat mit Schwefelsäure und Alkohol ins Sonnenlicht stellt; der Weingeist bewirkt die Reduktion der Uranylverbindung in die Uranoverbindung. Das Salz ist isomorph mit Thorsulfat (S. 739).

Aus den Lösungen fällt durch Alkalien ein hellgrüner Niederschlag von Uranohydroxyd, $U(OH)_4$, der an der Luft Sauerstoff aufnimmt und dabei erst braun und dann gelb wird. Das Anhydrid, Urandioxyd, erhält man durch Glühen von Uranverbindungen im Wasserstoffstrome als ein braunes Pulver, bei höherer Temperatur als kupferrote, metallglänzende Masse (S. 741).

Das in der Natur vorkommende Uranpecherz besteht wesentlich aus Uranouranat, d. h. dem Uranat des vierwertigen Urans $U(UO_4)_2$ gleich U_3O_8. Es ist ein schwarzes Mineral, das als Ausgangsstoff für die Gewinnung der anderen Uranverbindungen dient. Erhitzt man irgend ein Oxyd des Urans an der Luft, so geht es gleichfalls in diese Verbindung über.

Chloride des Urans. Ähnlich wie beim Vanadin ist kein Chlorid bekannt, welches der höchsten Verbindungsstufe entspricht, sondern nur ein Pentachlorid, das man neben dem Tetrachlorid gewinnt, wenn man Uranoxyd mit Kohle im Chlorstrome glüht. Durch ihre verschiedene Flüchtigkeit kann man beide trennen, indem wie immer die chlorreichere Verbindung die flüchtigere ist. Das Uranpentachlorid, UCl_5, ist ein brauner krystallinischer Stoff, der sich begierig in Wasser löst und leicht in freies Chlor und Tetrachlorid zerfällt. Das letztere bildet dunkelgrüne Krystalle, die von Wasser zu einer dunkelgrünen Lösung aufgenommen werden, über welche sich die Angabe findet, dass sie für sich durch den Luftsauerstoff nicht oxydiert werde, wohl aber in Gegenwart von Eisensalzen. Es scheint sich hier wieder um eine katalytische Beschleunigung zu handeln.

Durch Reduktion mit Wasserstoff kann man aus dem Tetrachlorid noch ein Trichlorid, UCl_3, erhalten, welches eine braunrote Masse darstellt, die sich leicht im Wasser löst, mit diesem aber alsbald Wasserstoff entwickelt, um in ein basisches Salz des vierwertigen Urans überzugehen. Die frische Lösung giebt mit Kali einen Niederschlag des Urantrihydroxyds, welcher braun aussieht und sich gleichfalls sehr schnell unter Wasserstoffentwickelung oxydiert.

Schwefelverbindungen. Uranylsalze werden durch Schwefelammonium braun gefällt; der Niederschlag ist Uranylsulfid, UO_2S, das indessen zum Teil zersetzt ist. Denn schon durch Wasser wird aus der Schwefelverbindung Schwefelwasserstoff abgespalten, der das entstehende Uranioxyd teilweise reduziert und in Schwefel übergeht.

Uranstrahlen. Am Uran ist zuerst eine Eigenschaft bemerkt worden, die sich indessen mehr als eine Eigenschaft des Uranpecherzes, als des Elementes Uran herausgestellt hat, und die in folgendem besteht. Legt man irgend welche Uranverbindungen auf eine mit schwarzem Papier

bedeckte photographische Platte, so erfährt diese eine Änderung, als wenn Licht auf sie eingewirkt hätte, d. h. sie lässt sich entwickeln (S. 688). Diese Beeinflussung findet auch durch dünne Platten von Glimmer oder Glas statt, dagegen nicht durch dicke Metallplatten.

Eine weitere Wirkung, die vom Uran und seinen Verbindungen ausgeht, ist die, dass sie Luft elektrisch leitend machen. In einem Raume, dessen Luft durch diese Wirkung beeinflusst worden ist, verliert ein im übrigen gut isoliertes Elektrometer seine Ladung.

Endlich werden gewisse phosphoreszierende Stoffe, namentlich Baryumplatincyanür (s. w. u.), durch diese Wirkung zum Leuchten gebracht. Doch ist dazu eine starke Entwickelung der Eigenschaft erforderlich, die nur in wenigen Fällen erreicht worden ist.

Da alle diese Wirkungen von dem Stoffe unter solchen Umständen ausgehen, dass ihre Verursachung durch den Austritt gewöhnlicher stofflicher Bestandteile (Dämpfe oder dergl.) ausgeschlossen ist, so hat man sie als eine Strahlung bezeichnet und spricht demgemäss von Uranstrahlen. Doch drückt diese Bezeichnung nur einen Teil der Sache aus, da manche wichtige Eigenschaften der Strahlungserscheinungen fehlen.

Dass diese „Strahlungen" chemisch mit dem Uran zusammenhängen, ist gleichfalls nicht wahrscheinlich. Es sind aus der Pechblende noch andere Stoffe gewonnen worden, welche die wesentlichen Eigenschaften der Baryumverbindungen und der Wismutverbindungen haben, und denen die neue Eigenschaft in sehr hohem Masse zukommt. Doch ist auch hier die Eigenschaft in so verschiedener Intensität vorhanden, dass man den Eindruck hat, als sei ihr Träger nicht der betreffende Stoff selbst, sondern ein in wechselnden Mengen vorhandener Begleiter, der in reinem Zustande noch nicht isoliert ist. Die diesen Stoffen gegebenen Namen Radium und Polonium haben daher noch nicht den Anspruch, bestimmte chemische Elemente zu bezeichnen.

Die fraglichen Wirkungen lassen sich dadurch kennzeichnen, dass von den genannten Stoffen Energie ausgesendet wird, die sich an geeigneten Stellen in andere Formen, chemische oder optische, vielleicht auch elektrische, verwandelt, und die auf ihrem Wege Wände zu durchdringen vermag, welche für Stoffe im gewöhnlichen Sinne undurchdringlich sind. Die anscheinende Unerschöpflichkeit dieser Energiequellen dürfte darauf zurückzuführen sein, dass die ausgesendeten Energiemengen sehr klein sind, so dass eine messbare Verminderung eines vorhandenen Vorrates nicht einzutreten braucht; andererseits sind thatsächlich bei den wirksameren Präparaten Anzeichen solcher Verminderungen eingetreten.

Ob bei diesen Vorgängen nur Energie übertragen wird, oder ob mit der Energiewanderung auch eine stoffliche Wanderung stattfindet, lässt sich gleichfalls noch nicht entscheiden. Es ist nur soviel sicher, dass, wenn es sich um eine Stoffwanderung handelt, diese viel kleinere Mengen betrifft, als man bisher zu messen gewohnt war.

Wolfram. Das Element ist 1781 von Scheele entdeckt worden. Metallisches Wolfram lässt sich durch Reduktion seines Oxyds im Wasserstoffstrome oder mit Kohle erhalten; es ist ein graues, sehr schwer schmelzbares, hartes Metall, dessen Dichte 16 ist. Wegen dieser beiden Eigenschaften würde es sich gut zu Geschossen eignen, wenn nicht die Schwerschmelzbarkeit sich seiner Bearbeitung hinderlich zeigte. Als Zusatz zum Stahl (Wolframstahl) findet es technische Verwendung.

Das Verbindungsgewicht ist $W = 184$.

Wolfram bildet mannigfaltige Verbindungen, in denen es sich zwei- bis sechswertig zeigt. Die niederen Stufen haben basische Eigenschaften, die höchste Sauerstoffverbindung ist ein ausgeprägtes Säureanhydrid. Sie ist von allen Stufen die beständigste.

Wolframtrioxyd, WO_3, das Anhydrid der Wolframsäure, wird aus ihren Salzen, die zum Teil natürlich vorkommen, durch Säuren als ein gelbes Pulver gewonnen, das in Wasser sehr wenig löslich ist, in Alkalien sich dagegen leicht löst. Je nach der Fällungstemperatur erhält man (in der Hitze) das Anhydrid, oder die Hydroxyde $WO(OH)_4$ und $WO_2(OH)_2$.

Durch Auflösen des Oxyds oder Hydroxyds in der berechneten Menge Kali- oder Natronlösung und Eindampfen zum Krystallisieren kann man die normalen Wolframate K_2WO_4 und Na_2WO_4 in wasserhaltigen Krystallen erhalten. Sie gehen indessen ausserordentlich leicht in Salze von verwickelterer Zusammensetzung über, indem die Wolframsäure kondensierte Säuren bildet, die zum Teil mit den normalen Wolframaten zu Doppelsalzen zusammenkrystallisieren.

Normale Wolframate kommen in der Natur vor und bilden die Wolframerze. Die Ferroverbindung $FeWO_4$ heisst Wolfram, die Calciumverbindung $CaWO_4$ Scheelit, das Bleisalz Scheelbleierz.

Kocht man die Lösung eines Alkaliwolframats mit überschüssigem Trioxyd, so werden grosse Mengen davon aufgenommen und es bilden sich die Metawolframate, $M_2W_4O_{13}$, in denen eine sehr beständige kondensierte Wolframsäure $H_2W_4O_{13}$ vorhanden ist, deren Reaktionen von denen der gewöhnlichen ganz abweichen. Insbesondere werden die gelösten Salze durch Säuren nicht gefällt. Aus dem schwerlöslichen Baryumsalz wird mittels Schwefelsäure eine Lösung von Metawolframsäure erhalten, aus der man diese durch Eindampfen in gelben, äusserst leicht löslichen Krystallen erhalten kann.

Verschieden von der Metawolframsäure ist die sogenannte kolloidale Wolframsäure, die man durch Dialyse einer mit wenig Salzsäure versetzten Lösung eines normalen Wolframats erhält. Die Flüssigkeit trocknet zu einer gummiartigen Masse ein, die sich in Wasser zu einer klebrigen Flüssigkeit wieder auflöst, nicht sauer schmeckt, aber nicht durch Salze oder andere Stoffe aus der Lösung gefällt wird, wie dies bei den Kolloiden geschieht. Auch zeigt die Lösung eine merkliche Gefrierpunktserniedrigung, die zu der (zweifelhaften) Formel $H_2W_3O_{10}$ führt.

Ausser diesen Mannigfaltigkeiten zeigen sich bei der Wolframsäure noch andere, die auf der überaus leichten und vielfältigen Bildung komplexer Säuren mit anderen Säuren beruhen. Am genauesten untersucht sind die Verbindungen mit Kieselsäure; ausserdem bestehen solche mit Phosphor- und Arsensäure, Vanadinsäure, Jodsäure, Borsäure u. s. w. Die Zusammensetzung ist die der genannten Säuren plus einer bestimmten, gewöhnlich grösseren Zahl von Verbindungsgewichten WO_3; dabei pflegt die Basizität der anderen Säure sich unverändert zu erhalten, nur dass die entstehenden komplexen Säuren meist bedeutend stärker zu sein scheinen, als ihre Muttersubstanzen. Eine Beschreibung der einzelnen Verbindungen würde hier zu weit führen.

Behandelt man Wolframate mit Zink in saurer Lösung, so färbt sich die Flüssigkeit dunkelblau und bei weiterer Reduktion braun. Sie enthält dann das vierwertige Ion $W^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$. Durch Oxydationsmittel wird sehr leicht wieder Wolframsäure gebildet.

Durch geringe Reduktion des Natriumwolframats (Schmelzen mit Zinn) gewinnt man sehr mannigfaltige Verbindungen von der allgemeinen Formel $Na_m(WO_3)_n$, welche alle einen schönen metallischen Glanz, je nach dem Wolframgehalt verschiedene Farben haben, die Elektrizität metallisch leiten und sich gegen Wasser, Säuren und Basen äusserst widerstandsfähig verhalten. Sie finden als „Wolframbronzen" Anwendung.

Chloride des Wolframs. Aus metallischem Wolfram gewinnt man bei sorgfältigem Ausschluss von Sauerstoff durch Erwärmen im Chlorstrome das Hexachlorid WCl_6 als schwarzviolette Krystalle, die bei 275° schmelzen und bei 347° sieden. Der Dampf enthält ein wenig freies Chlor, so dass beim wiederholten Destillieren unter Entweichen von Chlor die niedere Stufe Wolframpentachlorid, WCl_5, in Gestalt schwarzgrüner Krystallnadeln gebildet wird; die bei 248° schmelzen und bei 276° sieden. Auch dieser Stoff spaltet leicht Chlor ab, und hinterlässt beim Destillieren in einem Strome eines indifferenten Gases Wolframtetrachlorid, WCl_4, als eine nicht flüchtige graubraune Masse. Durch reduzierende Einwirkung, z. B. von Wasserstoff, geht diese Verbindung schliesslich in das ähnlich aussehende Dichlorid WCl_2 über.

Ausser diesen Verbindungen entstehen bei Anwesenheit von Sauerstoff oder Wasser sehr leicht die Oxychloride des Wolframs, nämlich die beiden Stoffe $WOCl_4$ und WO_2Cl_2. Die erste Verbindung bildet lange, dunkelrote Nadeln, die bei 210° schmelzen und bei 228° sieden; die zweite, dem Chromylchlorid vergleichbare, erscheint in hellgelben Blättchen, deren Schmelzpunkt oberhalb der Sublimationstemperatur (etwa 270°) liegt. Beim Destillieren zerfällt sie leicht in die vorige Verbindung und zurückbleibendes Wolframtrioxyd. Beide zersetzen sich mit Wasser heftig zu Wolframsäure und Chlorwasserstoff.

Schwefelverbindungen. Die säurebildenden Eigenschaften des Wolframs zeigen sich auch in seinen Schwefelverbindungen, indem es

Thiowolframate bildet, in denen der Sauerstoff der Wolframate stufenweise gegen Schwefel ausgetauscht ist.

Durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine Lösung eines Alkaliwolframats gewinnt man das entsprechende Thiowolframat M_2WS_4 nur bei einem Überschuss von Alkalisulfhydrid. Ist ein Überschuss nicht vorhanden, so wird beim Verdünnen mit Wasser der Schwefel in der Thiosäure stufenweise durch Sauerstoff verdrängt, indem Schwefelwasserstoff abgeschieden wird. Das Thiowolframation ist gelb gefärbt; bei dem Ersatz des Schwefels durch Sauerstoff wird die Farbe entsprechend blasser.

Beim Versetzen der Thiowolframate mit Säuren wird Wolframsulfid gefällt und Schwefelwasserstoff entwickelt, indem die primär entstehende Thiowolframsäure wie gewöhnlich in diese Bestandteile zerfällt. Das Wolframtrisulfid wird so als ein brauner, amorpher Niederschlag erhalten, welcher in Wasser kolloid löslich ist.

Aus Wolfram und Schwefel wird bei hoher Temperatur noch ein niedrigeres Sulfid, WS_2, erhalten, welches graue, graphitähnliche Blättchen darstellt, die sehr beständig sind.

Molybdän. Die chemische Eigentümlichkeit des Molybdäns wurde wie die des Wolframs durch Scheele festgestellt, wenn auch das Metall erst später erhalten worden ist.

Molybdän ist den verwandten Elementen in Bezug auf die Mannigfaltigkeit seiner Verbindungen sehr ähnlich, denn es kann sich zwei- bis sechswertig bethätigen. Auch hier sind die Verbindungen des sechswertigen Typus die beständigsten.

Das Verbindungsgewicht des Molybdäns beträgt 96·0.

Metallisches Molybdän wird durch Reduktion des Oxyds im Wasserstoffstrome als ein weisses, sehr schwer schmelzbares Metall erhalten, das wie Eisen durch Aufnahme von Kohlenstoff leichter schmelzbar und sehr hart wird. Es wird von verdünnten Säuren nicht angegriffen, von Salpetersäure oxydiert. In der Spannungsreihe scheint es in der Nähe des Bleis zu stehen.

Molybdäntrioxyd, das Anhydrid der Molybdänsäure, wird durch Rösten des natürlich vorkommenden Schwefelmolybdäns in rohem Zustande erhalten und durch Auflösen in Ammoniak und wiederholtes Rösten rein erhalten. Es ist ein weisser Stoff, der beim Erhitzen gelb wird, in der Rotglut schmilzt und flüchtig ist. Durch Wasserstoff und Kohle wird es leicht zu Metall reduziert.

Molybdäntrioxyd ist das Anhydrid einer Reihe von Säuren, welche sich aus diesem und den Elementen des Wassers in wechselnden Verhältnissen zusammensetzen. Während bei der Wolframsäure sich wenigstens die Metawolframsäure als gut charakterisierte und beständige Form kennzeichnete, so ist hier keine derartige Verbindung bekannt geworden, sondern die verschiedenen Polymolybdänsäuren scheinen schnell und leicht

ineinander überzugehen. Am häufigsten treten Verbindungen der Trimolybdänsäure, $H_2Mo_3O_{10}$, auf.

Die Bildung komplexer Säuren ist hier ganz besonders entwickelt, und Molybdäntrioxyd scheint sich mit so gut wie allen anderen Säuren zu derartigen Stoffen zu vereinigen. Denn während reines Molybdäntrioxyd, bez. seine Hydrate in Wasser nur spärlich löslich sind, erhält man reichlich Lösung in freien Säuren; molybdänsaure Salze geben daher keinen Niederschlag von Molybdänsäure, wenn man sie mit überschüssiger Säure versetzt.

Von diesen komplexen Verbindungen ist die Phosphormolybdänsäure $H_3PO_4 . 10 MoO_3$ am bekanntesten. Ausser der Verbindung mit $10 MoO_3$ giebt es noch solche mit 11 und $12 MoO_3$, die ganz ähnliche Eigenschaften haben.

Man gewinnt das sehr schwer lösliche Ammoniumsalz dieser Säuren, wenn man eine saure Lösung von Ammoniummolybdat mit einer phosphorsäurehaltigen Flüssigkeit erwärmt. Die Flüssigkeit färbt sich erst gelb und scheidet dann ein gelbes Pulver, das genannte Ammoniumsalz ab. Wie häufig bei der Bildung komplexer Verbindungen erfolgt die Reaktion nicht augenblicklich, sondern bedarf einer längeren Zeit zu ihrer Vollendung.

*Da die Fällung in saurer Lösung erfolgt und auf eine sehr kleine Menge Phosphorsäure sehr viel des Niederschlages erhalten wird, so bedient man sich dieser Reaktion zum analytischen Nachweise der Phosphorsäure. Man muss darauf achten, dass die Molybdänsäure im Überschusse vorhanden ist, da sich sonst lösliche Verbindungen bilden können.

Aus dem Ammoniumsalz kann man die freie Phosphormolybdänsäure erhalten, wenn man es mit Königswasser erwärmt, wodurch das Ammoniak unter Stickstoffentwickelung zerstört wird. Die eingedampfte Lösung giebt schöne Krystalle der freien Säure. Man kann sie auch durch Erwärmen von Phosphorsäure mit Molybdänsäure im erforderlichen Verhältnis gewinnen. Pyro- und Metaphosphorsäure geben diese Verbindung nicht. Diese freie Säure ist gelb, sehr leicht in Wasser löslich und giebt mit den organischen „Alkaloiden“ (basischen Abkömmlingen des Ammoniaks, die in Pflanzen vorkommen und meist eine starke physiologische Wirkung haben) Niederschläge, und dient daher als Reagens auf solche.

Niedere Sauerstoffverbindungen. Trägt man Zink in die saure Lösung der Molybdänsäure ein, so färbt sich die Flüssigkeit erst blau und geht bei weiterer Reduktion durch verschiedene Farben in braun über. Dann ist ein Salz des Sesquioxyds, Mo_2O_3, in der Flüssigkeit enthalten. Durch sehr kräftige Reduktion kann man noch etwas weiter gelangen, doch oxydiert sich die so hergestellte Lösung äusserst leicht.

Aus dem Molybdäntrioxyd gewinnt man durch Reduktion mit Wasserstoffgas in der Glühhitze das Sesquioxyd Mo_2O_3 als schwarzes

Pulver. Nimmt man die Temperatur nur mässig, so gewinnt man das Dioxyd MoO_2 als krystallinische, violette bis kupferfarbene Masse. Zwischen dieser Verbindung und dem Trioxyd liegen die leicht entstehenden blauen Verbindungen, die verschiedene Zusammensetzung haben, ohne dass man sie genügend scharf kennzeichnen könnte.

Chlorverbindungen des Molybdäns. Ein dem Molybdäntrioxyd entsprechendes Chlorid ist nicht bekannt; die höchste Chlorstufe ist ein Pentachlorid $MoCl_5$. Man erhält dieses durch gelindes Erwärmen von metallischem Molybdän im Chlorstrome als einen dunkelroten Dampf, der sich zu einer bei 268° siedenden Flüssigkeit verdichtet, die bei 194° zu dunkelgrünen Krystallen erstarrt. Mit Wasser reagiert das Chlorid sehr heftig und giebt eine blaue Lösung, die mit Alkali versetzt einen braunen Niederschlag von Molybdäntetrahydroxyd fallen lässt, während ein Molybdat in der Lösung bleibt.

Erhitzt man das Pentachlorid vorsichtig im Wasserstoffstrome, so geht es in Molybdäntrichlorid über, eine dem roten Phosphor sehr ähnlich sehende Masse. Diese zerfällt beim stärkeren Erhitzen in schwerflüchtiges Dichlorid, welches zurückbleibt, und Tetrachlorid, welches sich verflüchtigt. Ersteres ist eine gelbe, nicht krystallinische Masse, letzteres ein braunes Pulver. Alle Chloride setzen sich mit Wasser unter starker Reaktion um.

Ausser den Chloriden giebt es noch eine Anzahl Oxychloride, die zum Teil sehr leicht entstehen. Die Verbindung MoO_2Cl_2 ist gelbweiss und wird durch Erhitzen eines Gemenges von Molybdäntrioxyd mit Kohle im Chlorstrome gewonnen. Daneben entsteht noch die violette Verbindung $Mo_2O_3Cl_6$ und die grüne $MoOCl_4$, die mit zunehmendem Chlorgehalt immer leichter flüchtig sind; die letztgenannte verflüchtigt sich schon unter 100°.

Molybdäntrioxyd verflüchtigt sich sehr leicht bei 150° bis 200° im Chlorwasserstoffstrome; dies beruht auf der Bildung einer Verbindung $H_2MoO_3Cl_2 = MoO_3 + 2\,HCl$. Auch molybdänsaure Salze werden vollständig zersetzt, indem die Molybdänsäure fortgeht und ein Chlorid des fraglichen Metalls hinterbleibt.

Schwefelverbindungen. In der Natur kommt die Verbindung MoS_2 als Molybdänglanz vor. Es ist ein grauschwarzer, dem Graphit ähnlicher Stoff, der als Ausgangspunkt für die Gewinnung der anderen Molybdänverbindungen dient.

Wenn man Schwefelwasserstoff in die Lösungen der Alkalimolybdate einleitet, so färbt sich die Flüssigkeit intensiv rotbraun und enthält ein entsprechendes Thiomolybdat. Eine ähnliche Mannigfaltigkeit, wie bei den Salzen der Molybdänsäure, zeigt sich auch bei denen der Thiomolybdänsäure in Bezug auf das Verhältnis zwischen Säure und Base, so dass die Schilderung der einzelnen Verbindungen zu weit führen würde. Durch Fällen der Lösungen mit einer Säure entsteht unter Schwefelwasserstoffentwickelung ein Niederschlag von Molybdäntrisulfid: ein rotbrauner Stoff, der sich in reinem Wasser kolloid auflöst.

Dreiundvierzigstes Kapitel.

Gold und die Platinmetalle.

Allgemeines. Die in diesem Kapitel abzuhandelnden Metalle bilden neben Silber die Gruppe der edlen Metalle. Man versteht unter diesem Namen Metalle, die sich weder bei niedrigerer noch bei höherer Temperatur mit dem Sauerstoff der Luft vereinigen und auch durch andere chemische Einflüsse nur schwer in Verbindungen übergeführt werden können. Es sind dies mit anderen Worten metallische Elemente, die im elementaren Zustande viel weniger freie Energie enthalten, als ihre Verbindungen.

Eine solche Bestimmung kann natürlich nicht ganz allgemein ausgesprochen werden, da es von der Natur der Verbindungen abhängt, welcher Unterschied zwischen ihrer freien Energie und der ihrer Bestandteile besteht. So sehen wir in der That, dass gewissen Reagentien gegenüber sich die edlen Metalle als unedle verhalten, d. h. freiwillig in Verbindungen übergehen. Solche den edlen Metallen gegenüber wirksame Reagentien sind namentlich solche, durch welche jene in komplexe Verbindungen übergehen.

Von den in diesem Kapitel zusammengefassten Elementen nimmt Gold einen ziemlich alleinstehenden Platz ein, während die sechs Platinmetalle eine wohlgeordnete Gruppe von drei Paaren bildet. Man übersieht letzteres in der nachstehenden Tabelle, wo die nebeneinander angegebenen Elemente einander besonders ähnlich sind. Die chemische Ähnlichkeit ordnet sich nach den Werten der Verbindungsgewichte:

Palladium	106	Platin	194·8
Rhodium	103·0	Iridium	193·0
Ruthenium	101·7	Osmium	191

Gold. In der Natur kommt das Element Gold fast nur im metallischen Zustande vor; es darf wegen seiner auffallenden Eigenschaften trotz seiner Seltenheit als dasjenige Metall angesehen werden, das am längsten bekannt war und am frühesten benutzt worden ist.

Gold ist ein glänzendes gelbes Metall, dessen Dichte 19·3 ist und das bei 1035° schmilzt. An der Luft hält es sich bei allen Temperaturen unverändert; auch die Feuchtigkeit hat keinen Einfluss auf seinen Glanz. Vermöge seiner Unveränderlichkeit und seines seltenen Vorkommens hat es von jeher als Mittel, Werte zu fixieren und aufbewahrbar zu machen, gedient. Es ist gegenwärtig von den meisten Ländern als Grundlage des Münzwesens angenommen worden.

Von verdünnten oder konzentrierten Säuren wird Gold nicht angegriffen, so dass es (als braunes Pulver) zurückbleibt, wenn man goldhaltiges Metall mit Salpetersäure oder der ähnlich wirkenden konzen-

trierten Schwefelsäure behandelt. Dagegen löst es sich in Chlorwasser und in anderen Flüssigkeiten, welche freies Chlor abscheiden, ziemlich leicht auf. Ein Gemisch von Salpetersäure mit Salzsäure hat die letztere Eigenschaft (S. 342) und dient als „Königswasser“ (da es den König der Metalle löst) zur Herstellung der Goldverbindungen.

Unter den mechanischen Eigenschaften des Goldes steht seine Dehnbarkeit obenan, welche gestattet, durch Walzen und Schlagen äusserst dünne Blättchen herzustellen. Solche Blättchen lassen grünes Licht durch. Noch dünnere Schichten Gold gewinnt man durch chemische Abscheidung aus den Lösungen. Feinzerteiltes Gold, wie es z. B. auf der Haut, die man mit einer Goldlösung benetzt hat, durch Reduktion erscheint, ist rotviolett. Man bedient sich dieser Thatsache in der Photographie, um den aus braunem, feinverteiltem Silber bestehenden Bildern des Positiv-Prozesses (S. 687) den bekannten braunvioletten „Photographieton“ zu erteilen. Zu diesem Zwecke werden die Bilder mit einer sehr verdünnten neutralen oder basischen Goldlösung behandelt, wobei das Gold durch das metallische Silber des Bildes ausgefällt wird, während das Silber in die entsprechende Verbindung übergeht.

Gold, das im Zustande sehr feinen Niederschlages in Flüssigkeiten ausgeschieden wird, sieht gewöhnlich in der Durchsicht blau aus, während es das auffallende Licht mit brauner Farbe zerstreut. Erfolgt indessen die Abscheidung in sehr verdünnter Form, so erhält man purpurrote Lösungen von kolloidalem Golde, welche durch Salze gefällt werden und die allgemeinen Eigenschaften kolloidaler Lösungen zeigen.

* Das einfachste Mittel, solche Lösungen zu erhalten, besteht darin, dass man einen elektrischen Lichtbogen zwischen Elektroden von Gold unter Wasser, das man mit einer Spur Alkali versetzt hat, übergehen lässt.

Auch in Glasflüssen löst sich Gold kolloidal auf und bildet das schön rot gefärbte Goldrubinglas. Endlich ist eine feste Lösung von kolloidalem Golde in Zinnsäure, welche durch Fällung von Goldlösungen mit Zinnchlorür entsteht, als Cassiusscher Goldpurpur lange bekannt und wird in der Porzellanmalerei verwendet.

Das Verbindungsgewicht des Goldes ist $Au = 197 \cdot 2$.

Goldverbindungen. Über die Ionen, welche das Gold bildet, ist noch keine genügende Kenntnis vorhanden. Man weiss, dass sich das Gold ein- und dreiwertig bethätigt; auch ist in den Lösungen der dreiwertigen Verbindungen dreiwertiges Goldion $Au^{\cdot\cdot\cdot}$ anzunehmen (die einwertigen Goldverbindungen sind in Wasser nicht merklich löslich); doch ist unbekannt, in welchem Verhältnis diese Lösungen das Ion $Au^{\cdot\cdot\cdot}$ neben anderen, komplexen Ionen, die das Gold leicht und mannigfaltig bildet, enthalten.

Die bekannteste Goldverbindung ist das Goldchlorid, das sich beim Auflösen von Gold in Königswasser bildet. Es entsteht eine gelbe Lösung, aus der man bei vorsichtigem Abdampfen Goldchlorwasserstoffsäure, $HAuCl_4$, in gelben, leichtlöslichen Krystallen erhält. Erhitzt man etwas

stärker, so entweicht Chlorwasserstoff und es hinterbleibt Goldtrichlorid, $AuCl_3$, als eine braune, gleichfalls leichtlösliche Krystallmasse. Ihre wässerige Lösung reagiert sauer und enthält das Gold in Gestalt eines komplexen Anions von der Zusammensetzung $AuOCl_3''$, denn das Trichlorid vereinigt sich mit dem Lösungswasser zu der Verbindung H_2AuOCl_3, die teilweise in ihre Ionen zerfällt. Doch scheint keineswegs alles gelöste Goldchlorid diese Umwandlung zu erfahren.

Viel besser ist die Goldchlorwasserstoffsäure, $HAuCl_4$, gekennzeichnet, von der eine grosse Anzahl schön krystallisierter Salze bekannt ist, die allerdings gewöhnlich als „Goldchloriddoppelsalze" bezeichnet werden. Man erhält sie bei der Einwirkung der Lösung der Goldchlorwasserstoffsäure auf beliebige Salze der betreffenden Base, am besten auf die Chloride; sie dienen häufig zur Kennzeichnung organischer Basen.

Von den Salzen der Goldchlorwasserstoffsäure ist das Kaliumsalz zu erwähnen, das je nach den Krystallisationsbedingungen mit verschiedenem Wassergehalt anschiesst (über Schwefelsäure in wasserfreien Krystallen), ferner das Natriumsalz $NaAuCl_4 . 2H_2O$, das als „Goldsalz" in der Photographie (S. 751) Anwendung findet.

Durch starke Basen wird sowohl das Trichlorid, wie die Goldchlorwasserstoffsäure zersetzt, und es entsteht ein gelbbrauner Niederschlag von (unreinem) Aurihydroxyd, $Au(OH)_3$, der im Überschuss der Base löslich ist, da das Hydroxyd schwach saure Eigenschaften hat. Man hat das unter solchen Umständen entstehende Kaliumaurat, $KAuO_2$, auch in fester Gestalt als ein hellgefärbtes Salz erhalten, das (durch Staub und dergl.) sehr leicht metallisches Gold fallen lässt.

Durch Fällen von Goldchlorid mit Baryt erhält man schwerlösliches Baryumaurat, welches beim Behandeln mit verdünnter Salpetersäure einen Rückstand von ziemlich reinem Goldhydroxyd lässt. Dieser löst sich nicht in verdünnten Säuren, wohl aber in konzentrierter Salpetersäure, mit der er eine Goldsalpetersäure, ähnlich der Goldchlorwasserstoffsäure bildet. Man wird also das Goldtrihydroxyd als ein wesentlich saures Hydroxyd anzusehen haben.

Aus den Goldlösungen wird durch Reduktionsmittel aller Art, z. B. Ferrosalze, schweflige Säure, Oxalsäure u. s. w. metallisches Gold gefällt, welches je nach den Versuchsbedingungen als gelber, metallglänzender Niederschlag oder als braunes Pulver auftritt. Der Anfang der Abscheidung ist immer durch eine in der Durchsicht blaue Färbung der Lösung gekennzeichnet.

Goldchlorür. Durch vorsichtiges Erwärmen des Goldchlorids auf 180° gewinnt man die Verbindung AuCl nach der Reaktionsgleichung $AuCl_3 = AuCl + Cl_2$. Es ist ein gelbweisses Pulver, das sich nicht in Wasser löst, sondern nach der Gleichung $3AuCl = AuCl_3 + 2Au$ in Goldtrichlorid, das sich löst, und metallisches Gold, das zurückbleibt, zerfällt. Das Goldchlorür oder Aurochlorid bildet mit den Alkalichloriden komplexe Salze, die sich von einer Aurochlorwasserstoffsäure, $HAuCl_2$

ableiten lassen. Man erhält sie durch vorsichtiges Erhitzen der entsprechenden Auriverbindungen; doch erleiden diese Salze beim Auflösen in Wasser ganz dieselbe Zersetzung, wie das Goldchlorür.

Schwefelverbindungen. Wegen der reduzierenden Wirkungen des Schwefelwasserstoffs sind die Schwefelverbindungen der Auroreihe beständiger und leichter herzustellen, als die der Aurireihe. Das Aurosulfid Au_2S wird (mit Schwefel gemengt) durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine siedende Goldchloridlösung erhalten. Es ist ein dunkler Niederschlag, der sich in reinem Wasser zu einer braunen Flüssigkeit kolloidal löst. Die Lösung zeigt nicht die Reaktionen eines Sulfids, enthält also Ionen nur in verschwindend kleiner Menge.

Mit den Alkalisulfiden vereinigt sich das Aurosulfid zu Thiosalzen von der Formel MAuS, die in Wasser löslich sind, an der Luft aber schnell durch Oxydation zersetzt werden. Durch Schmelzen mit Schwefelalkalien wird daher das Gold löslich gemacht, indem sich diese Verbindungen bilden. Durch Säuren werden sie alsbald zersetzt.

Behandelt man Goldchloridlösung in der Kälte mit Schwefelwasserstoff, so fällt eine schwefelreichere Verbindung des Goldes, welche ungefähr die Zusammensetzung AuS oder Au_2S_2 hat. Sie ist eine schwarze amorphe Masse, die erhitzt in Gold und Schwefel zerfällt, in Säuren unlöslich ist und durch Behandeln mit Cyankalium und hernach mit reinem Wasser in kolloidale Lösung gebracht werden kann. Dieser Niederschlag löst sich in gelbem Schwefelammonium, nicht aber in farblosem, indem er das Ammoniumthioaurat NH_4AuS_2 giebt.

Komplexe Goldverbindungen. Wie aus der Beschreibung der einfacheren Goldverbindungen hervorgeht, sind die salzartigen Abkömmlinge des Goldes meist bereits komplexer Natur, d. h. solche, in denen das Gold nicht als elementares Ion vorhanden ist. Ausser diesen giebt es noch eine grosse Anzahl weiterer komplexer Goldverbindungen; insbesondere entstehen solche leicht mit Cyan und Schwefel.

Die Goldverbindungen lösen sich meist leicht in Cyankalium auf, und bilden vorwiegend zwei Reihen von Salzen, die Auro- und die Auricyanide. Erstere leiten sich vom Aurocyanion, $Au(CN)_2'$, das dem Silbercyanion entspricht, ab, und entstehen beim Auflösen von Auroverbindungen in Alkalicyaniden. Die Verbindungen der zweiten Reihe sind die Salze des Auricyanions $Au(CN)_4'$ und entstehen aus Auriverbindungen und Cyaniden; sie sind die bekannteren und wichtigeren. In beiden Fällen sind die freien Säuren nicht hergestellt worden, wohl aber ist eine Anzahl von Salzen bekannt. Diese Salze sind farblos; sie zeigen nicht die gewöhnlichen Goldreaktionen und werden insbesondere bei weitem nicht so leicht reduziert, wie diese.

Das Kaliumsalz $KAu(CN)_4$ krystallisiert mit $1\frac{1}{2}H_2O$ in farblosen, leichtlöslichen Tafeln und hat nach zwei Seiten technische Bedeutung. Einmal dient es zum galvanischen Vergolden anderer Metalle. Es hat hierfür dieselben Vorzüge, wie das Kaliumsilbercyanid für die galvanische

Versilberung (S. 692). Gewöhnlich stellt man es nicht erst besonders her, sondern man elektrolysiert Cyankalium so lange zwischen Goldelektroden, bis sich eine genügende Menge davon im Bade gebildet hat. Es entsteht an der Anode, indem sich aus dem Cyankalium dort Cyan abscheidet, welches alsbald mit dem Gold Goldcyanid bildet, das sich im überschüssigen Cyankalium zu Kaliumgoldcyanid löst. Gleichzeitig wird an der Kathode Wasserstoff abgeschieden und Kali gebildet, das durch Säurezusatz zu beseitigen ist.

Eine andere wichtige Verwendung besteht darin, dass sich metallisches Gold in verdünnter Lösung von Cyankalium unter Mitwirkung des Luftsauerstoffs zu Kaliumgoldcyanid auflöst, entsprechend der Formel $2\,Au + 8\,KCN + 2\,O_2 + 4\,H_2O = 2\,KAu(CN)_4 + 6\,KOH + H_2O_2$. Wie aus der Formel ersichtlich ist, bildet sich neben dem Goldsalz Kali und Wasserstoffperoxyd. Es ist schon früher erwähnt worden, dass die Entstehung des letzteren bei Oxydationen durch freien Sauerstoff eine häufige Erscheinung ist (S. 164). Man bedient sich dieser Reaktion in grossem Massstabe, um Gold aus solchen Vorkommen auszuziehen, wo es sich in sehr feiner Zerteilung befindet, so dass Schlämmen oder Amalgamieren nicht zum Ziel führt (s. u.). Insbesondere das südafrikanische Gold wird auf solche Weise gewonnen. Aus den Lösungen (man muss sehr verdünntes Cyankalium anwenden) wird das Gold durch Elektrolyse wieder abgeschieden.

Der Cyankaliumlösung gegenüber verhält sich das Gold also wie ein unedles Metall, indem es sich darin unter Mitwirkung des Luftsauerstoffs auflöst, etwa wie sich Kupfer in Salzsäure unter dem Einflusse der Luft löst. Dies rührt daher, dass es in eine komplexe Verbindung übergeht, in welcher die Konzentration des elementaren Goldions äusserst klein ist. Es ist schon früher darauf hingewiesen worden, dass je kleiner die Konzentration des Metallions in der entstehenden Lösung ist, um so mehr das Metall sich einem solchen Reagens gegenüber wie ein unedles Metall bethätigt (S. 696). Dies bezieht sich nicht nur auf das elektrische Verhalten, denn dieses ist ja nur ein Ausdruck der chemischen Eigenschaften, sondern macht sich überall in den chemischen Vorgängen geltend.

Man kann diese Beziehungen in folgender Weise allgemein auffassen. Wie schon oft betont wurde, besteht für jeden möglichen Stoff eine um so grössere Tendenz, sich zu bilden, je geringer seine Konzentration dort ist, wo er sich bilden könnte. Es werden also notwendig Spuren jeder möglichen Verbindung unter gegebenen Umständen entstehen. Die edlen Metalle sind nun solche, bei denen schon unmessbar kleine Konzentrationen ihrer Ionen genügen, um die Tendenz zu weiterer Ionenbildung aufzuheben. Deshalb erscheint das Gold in den gewöhnlichen Säuren unlöslich. Liegen aber die Umstände so, dass auch diese geringen Ionenmengen aus der Lösung verschwinden, indem sie zur Bildung komplexer Verbindungen verwendet werden, so muss weiteres Gold in Lösung

gehen, und zwar so lange, bis sich in der Flüssigkeit die für das Gleichgewicht erforderliche Konzentration des Goldions hergestellt hat. Es wird also ein edles Metall nur in solchen Lösungen unedel erscheinen können, mit deren Bestandteil es Komplexe bildet, und zwar um so unedler, je beständiger diese Komplexe in Bezug auf das Metallion sind, oder je weniger Metallion der Komplex bei gegebener absoluter Konzentration abspaltet. Die Erfahrung hat diese Auffassung allgemein bestätigt.

Hierin findet sich auch die Erklärung für die Löslichkeit des Goldes in Königswasser, da das Gold in Salpetersäure nicht (oder vielmehr nur wenig) löslich ist. Die entstehende Goldchlorwasserstoffsäure ist eine verhältnismässig beständige komplexe Verbindung, in deren Lösung die Konzentration des Goldions nur sehr klein ist, während die salpetersaure Lösung mehr Goldion enthält und weniger beständig ist. Königswasser löst also Gold nicht weil es ein stärkeres Oxydationsmittel wäre als Salpetersäure, sondern Gold ist dem Königswasser gegenüber ein weniger edles Metall, als gegenüber der Salpetersäure. Noch weniger edel ist es gegen Cyankaliumlösung und freien Sauerstoff, die an sich durchaus keine sehr wirksamen Oxydationsmittel sind.

Weitere komplexe Verbindungen bildet das Gold mit schwefelhaltigen Stoffen. Die einfachen Thiosäuren des Goldes sind schon erwähnt worden; hier ist noch die komplexe Verbindung zu nennen, welche das Gold mit den Thiosulfaten bildet. Durch Einwirkung einer Lösung von Natriumthiosulfat auf neutrales Goldchlorid gewinnt man ein Salz von der Zusammensetzung $Na_3Au(S_2O_3)_3$, das aus der Lösung durch Zusatz von Weingeist gefällt werden kann, süss schmeckt und die Reaktionen der gewöhnlichen Goldsalzlösungen nicht zeigt. Die entsprechende Goldthioschwefelsäure $H_3Au(S_2O_3)_3$. kann man gleichfalls herstellen, wenn man das Baryumsalz (das ähnlich dem Kaliumsalz gewonnen wird) durch verdünnte Schwefelsäure zersetzt.

Diese Verbindungen spielen in der Photographie zum „Tonen" der positiven Silberbilder eine Rolle, da sie in dem sogenannten Tonfixierbad enthalten sind.

Metallurgie des Goldes. Da bei weitem die meisten Goldvorkommen aus dem reinen Metall bestehen, so war lange Zeit die Goldgewinnung eine mechanische und keine chemische Operation. Man behandelte den goldhaltigen Sand mit fliessendem Wasser, welches den leichten Sand fortführte, die schweren Goldkörner zurückliess. Fand sich das Gold nicht im Sande, sondern in festem Gestein (z. B. Quarz), so musste eine mechanische Zerkleinerung des Gesteins vorausgehen, wenn man nicht vorzog, das ganze Gestein mit passenden Zusätzen zu schmelzen, wobei das Gold als der dichteste Bestandteil nach unten ging.

Indessen kommt das Gold vielfach in so feiner Zerteilung vor, dass es durch das Schlämmen fortgeführt wird. Dann kann man es durch Behandeln mit Quecksilber, in dem es sich leicht löst, ausziehen; das Quecksilber wird durch Destillation zurückgewonnen.

Noch feiner verteiltes Gold wird endlich durch sehr verdünnte Cyankaliumlösung ausgezogen (S. 754).

Das metallische Gold wird nicht im reinen Zustande zu Münzen und Schmucksachen verwendet, da es zu weich ist, sondern dient höchstens im Laboratorium für Kalischmelzen, da es gegen Kali oder Natron in der Hitze weit widerstandsfähiger ist, als Platin und auch als Silber. Für die gewöhnliche Verwendung wird das Gold mit anderen Metallen, meist Kupfer legiert. Der Gehalt an Gold in den Legierungen für die Münzen wird staatlich geregelt; die deutschen Goldmünzen enthalten 0·900 Gold.

Platin. Von den sechs S. 750 genannten Metallen der Platingruppe ist Platin selbst das häufigste und wichtigste. Es kommt ähnlich dem Golde gediegen vor und wird durch Schlämmen gewonnen. Das rohe „Platinerz" enthält alle sechs Metalle in wechselnden Mengen und muss einer ziemlich verwickelten Trennung unterworfen werden, um die Bestandteile in reinem Zustande zu ergeben.

Platin ist ein grauweisses Metall von 21·4 Dichte und einem um 1770° liegenden Schmelzpunkte. Es ist in heller Rotglut schweissbar, lässt sich zu feinem Draht ziehen und besitzt eine sehr grosse Widerstandsfähigkeit gegen chemische Einflüsse. Insbesondere wird es nicht merklich von den reinen Säuren gelöst; seine Haltbarkeit gegen siedende Schwefelsäure ist (S. 295) bereits erwähnt worden. Von Königswasser wird es gelöst, doch auch nur ziemlich langsam. Ebenso ist es gegen elektrolytisch abgeschiedenes Chlor ziemlich beständig. Dagegen wird es angegriffen, wenn es in der Glühhitze sich mit Phosphor verbinden kann; durch Glühen von Phosphaten neben Kohle ist mancher Platintiegel durchlöchert worden. Ferner wird Platin durch schmelzendes Kali oder Natron angegriffen, während die Alkalikarbonate ohne Gefahr in Platin geschmolzen werden können. Durch längeres Erhitzen in Berührung mit Kohlenstoff nimmt Platin welchen auf und wird brüchig. Mit leicht reduzierbaren Metallen vermischt es sich zu leicht schmelzbaren Legierungen; solche dürfen daher nicht mit erhitztem Platingerät in Berührung kommen. Gegen Fluorwasserstoff ist es indifferent.

Diese Eigenschaften machen das Platin zu einem sehr wertvollen Metall für das Laboratorium und die Technik; in der That verbraucht die letztere jetzt so viel von dem Metall, dass sein Preis auf das Mehrfache seines früheren Wertes gestiegen ist.

Im Laboratorium findet Platin in Gestalt von Tiegeln, Schalen, Draht und Blech die mannigfaltigste Anwendung, namentlich für genauere Analysen. In der Technik wurde es früher hauptsächlich für Konzentrationskessel in den Schwefelsäurefabriken benutzt. Durch die eben eintretende Wendung der Schwefelsäurefabrikation (S. 291) auf den Anhydridprozess wird es indessen hier nicht frei, denn auch das neue Verfahren verwendet Platin, wenn auch zu anderem Zwecke. Ebenso werden in der technischen Elektrolyse vielfach Elektroden von Platin gebraucht.

Eine sehr ausgedehnte Anwendung hat das Platin auf Grund der Thatsache, dass sein Ausdehnungskoëffizient mit dem des Glases nahe übereinstimmt. Platindrähte dienen daher, um elektrische Leitungen luftdicht durch Glas führen zu können. Während früher nur in wissenschaftlichen Apparaten hiervon Gebrauch gemacht worden ist, werden jetzt grosse Mengen Platin für die Herstellung der leitenden Verbindungen in elektrischen Glühlampen, die im Inneren luftleer sein müssen, verwendet. Weiter braucht die Elektrotechnik viel Platin zur Bekleidung elektrischer Kontakte, da Platinflächen durch die an solchen meist entstehenden Funken nicht oxydiert werden und ihre Leitfähigkeit behalten.

Wegen seines hohen Schmelzpunktes wird Platin in gewöhnlichen Flammen, auch im heissesten Teil des Bunsenbrenners nicht flüssig. Dagegen lässt es sich im Knallgasgebläse (S. 106) leicht schmelzen, und dies Verfahren wird in der Technik in grossem Massstabe angewendet, um Platin zusammenzuschmelzen; als Tiegelmaterial dient gebrannter Kalk.

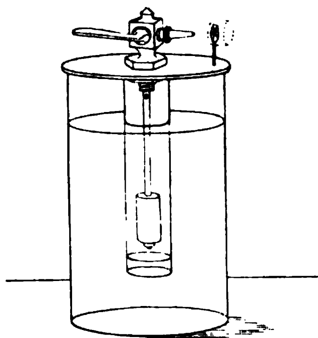


Fig. 121.

Da die meisten Platinverbindungen bereits unter Rotglut zerfallen und metallisches Platin hinterlassen, so erhält man dieses auf solche Weise als ungeschmolzene, feinzerteilte Masse als Platinschwamm. In dieser Gestalt macht das Platin sehr auffallende katalytische Eigenschaften geltend, die vorwiegend in der Beschleunigung von zahlreichen zwischen Gasen stattfindenden Reaktionen bestehen. Es sind an früheren Stellen bereits mehrfach Beispiele hierfür gegeben worden; technich am wichtigsten ist die Bereitung von Schwefeltrioxyd mittels Platinschwamm.

* Von Döbereiner, dem Entdecker dieser Eigenschaft, ist das schwammige Platin zur Herstellung des nach ihm benannten Feuerzeugs benutzt worden, das zur Zeit seiner Entdeckung (1823), wo es noch keine Zündhölzchen gab, viel benutzt worden ist. Es beruht darauf, dass ein Strahl von Wasserstoffgas, der auf ein Stückchen Platinschwamm geleitet wird, sich unter dessen Einfluss so schnell mit dem Luftsauerstoff vereinigt, dass das Metall glühend wird und den Wasserstoff entzündet. Die Döbereinersche Zündmaschine besteht demgemäss aus einem selbstthätigen Wasserstofferzeuger, der mit Zink und Schwefelsäure beschickt wird und dessen Einrichtung aus der Fig. 121 hervorgeht, und dem in einer Kapsel untergebrachten Platinschwamm, der dem Auslasshahn gegenüber steht. In neuester Zeit ist das gleiche Prinzip für die Entzündung von Gasflammen durch blosses Öffnen des Gashahnes, insbesondere bei Gasglühlichtbrennern, angewendet worden.

Da die katalytischen Wirkungen des Platins an seiner Oberfläche stattfinden, so sind sie bei einer gegebenen Menge des Metalls um so beträchtlicher, je grösser dessen Oberfläche ist. Dies zeigt sich an dem sehr fein verteilten Platin, das man bekommt, wenn man alkalische Platinlösungen mit organischen Stoffen, z. B. Ameisensäure (S. 406), reduziert. Das Metall scheidet sich dann in Gestalt eines sehr zarten Pulvers aus, das wegen seiner schwarzen Farbe Platinmohr genannt wird, und das die erwähnten katalytischen Eigenschaften in sehr hohem Grade zeigt. Durch Erhitzen auf Rotglut sintert es zusammen und geht in grauen Platinschwamm über.

Ausser den katalytischen Wirkungen zeigt der Platinmohr noch Adsorptionswirkungen, die bei seiner feinen Verteilung und entsprechend grossen Oberfläche ebenso deutlich auftreten wie bei der Kohle (S. 388). Vermöge dieser Eigenschaft ist es einigermassen schwierig, Platinschwarz rein herzustellen.

Am feinsten verteilt erhält man endlich das Platin, wenn man es mittels des elektrischen Lichtbogens unter Wasser zerstäubt (Bredig). Es entsteht dann eine schwarzbraun gefärbte kolloidale Lösung, welche ganz ähnliche katalytische Wirkungen zeigt, wie die anderen Formen des Metalls, nur schon bei äusserst kleinen Mengen. Durch den Zusatz von Salzen wird das Platin aus diesen Lösungen leicht gefällt und zeigt dann weit kleinere katalytische Wirkungen.

* Mit diesen katalytischen Wirkungen hängt anscheinend die Fähigkeit des Platins zusammen, grosse Mengen verschiedener Gase, insbesondere Wasserstoff aufzulösen. Durch glühendes Platin diffundiert Wasserstoff mit grösster Leichtigkeit; aber auch bei gewöhnlicher Temperatur vermag Platin, namentlich als Mohr oder Schwamm, grössere Mengen des Gases aufzunehmen. Der Wasserstoff gewinnt dadurch ungemein an Reaktionsfähigkeit und bethätigt sich seiner Stellung in der Spannungsreihe (in der Nähe des Bleis) gemäss, indem er z. B. edlere Metalle aus ihren Salzen reduziert und die entsprechenden Verbindungen, d. h. die Säure bildet. Man darf nicht annehmen, dass es sich hier um eine Änderung der chemischen Verwandtschaft oder des chemischen Potentials des Wasserstoffs handele; eine solche Annahme, die allerdings oft gemacht worden ist, würde den Grundgesetzen der Energielehre widersprechen. Denn wäre dies der Fall, so könnte man Wasserstoff ohne Platin entwickeln, bei Gegenwart von Platin aber wieder in dieselbe Verbindung eintreten lassen, und würde für den ersten Vorgang weniger Arbeit verbrauchen, als man beim zweiten gewinnt; man würde mit anderen Worten beliebig viel Arbeit ohne Aufwand oder aus Nichts gewinnen. Dies ist aber erfahrungsmässig unmöglich.

* Die Ursache der veränderten Wirkung des Wasserstoffs bei Gegenwart von Platin ist vielmehr nur die Beschleunigung der Reaktionen des Wasserstoffs, also eine katalytische Wirkung. Der gasförmige Wasserstoff reagiert bei gewöhnlicher Temperatur so langsam, dass er wie ein in-

differenter Stoff erscheint, und dadurch, dass bei Gegenwart von Platin die Reaktion in kurzer Zeit sichtbar wird, während sie sonst viele Stunden, vielleicht Jahre brauchen würde, entsteht die Vorstellung, als handele es sich um eine Änderung des chemischen Potentials.

Verbindungen des Platins treten in zwei Reihen auf, in denen es sich zwei- oder vierwertig bethätigt. Die vierwertige Reihe ist die bekanntere und beständigere.

Elementares Platinion wird weder in der einen noch der anderen Reihe in erheblicher Menge gebildet; vielmehr sind alle beständigeren Verbindungen dieses Metalls komplexer Natur. Die Mannigfaltigkeit dieser Komplexe ist ungemein gross; hier können nur ganz wenige davon abgehandelt werden.

Bei der Auflösung des Platins in Königswasser entsteht eine gelbrote Lösung, welche beim Abdampfen Krystalle von Platinchlorwasserstoffsäure, H_2PtCl_6, giebt. Die Verbindung ist eine starke zweibasische Säure, die keine erhebliche Menge Chlorion enthält, denn sie giebt mit Silbersalzen nicht einen Niederschlag von Chlorsilber, sondern einen von Silberplatinchlorid, Ag_2PtCl_6. Wenn man ferner eine Lösung der Säure oder eines ihrer Salze der Elektrolyse unterwirft, so zeigt es sich, dass sich das Platin nach der Anode und nicht nach der Kathode hin bewegt, indem die Flüssigkeit während der Elektrolyse in der Nähe der Kathode ärmer, in der Nähe der Anode reicher an Platin wird [1]), dies zeigt, dass das Platin nicht als Kation vorhanden ist.

Von den Salzen der Platinchlorwasserstoffsäure ist uns das schwerlösliche Kaliumsalz bereits entgegengetreten (S. 453), da man es zur Abscheidung und analytischen Bestimmung des Kaliums benutzt. Es ist ein in wasserfreien regulären Oktaëdern krystallisierendes Salz, das in heissem Wasser viel leichter löslich ist, als in kaltem. Durch Zusatz von Weingeist wird es aus seiner wässerigen Lösung fast vollständig gefällt.

Natriumplatinchlorid ist in Wasser leicht löslich und krystallisiert mit $6H_2O$. Ammoniumplatinchlorid ist der Kaliumverbindung in ihrer Schwerlöslichkeit ähnlich; es führt den Namen Platinsalmiak und dient zur Abscheidung des Platins aus den Lösungen des rohen Platinerzes. Durch Erhitzen zerfällt es leicht in Chlorammonium und Chlor, welche entweichen, und metallisches Platin, welches in Gestalt von Platinschwamm (S. 757) zurückbleibt.

---

[1]) An den Elektroden selbst ist die Reaktion scheinbar umgekehrt, indem sich metallisches Platin an der Kathode ausscheidet. Doch ist dies eine sekundäre Reaktion, die dadurch verursacht wird, dass sich an der Kathode der Wasserstoff, der durch den Strom dahin geführt wird, nicht entladet, sondern an seiner Stelle die dort vorhandene Platinlösung reduziert wird und das Metall abscheidet.

Durch vorsichtiges Erhitzen von Platinchlorwasserstoffsäure in einem Strome von Chlor erhält man Platintetrachlorid, $PtCl_4$, als eine der Platinchlorwasserstoffsäure ähnliche, nur nicht zerfliessliche Krystallmasse. Sie löst sich in Wasser leicht auf; die Lösung enthält ähnlich der des Goldchlorids eine sauerstoffhaltige Säure H_2PtCl_4O, die durch die Aufnahme der Elemente des Wassers entsteht. Die sehr verdünnten Lösungen haben die merkwürdige Eigenschaft, dass ihre Leitfähigkeit durch Belichtung sehr schnell zunimmt, was wahrscheinlich mit einer Hydrolyse unter Abspaltung von Salzsäure verbunden ist.

Versetzt man eine Lösung von Platinchlorwasserstoffsäure mit überschüssigem Natriumkarbonat, dampft ein und zieht den Rückstand mit Essigsäure aus, so gewinnt man das Platinihydroxyd $Pt(OH)_4$ als rotbraunes Pulver, das in starken Säuren (in schwachen Säuren wie Essigsäure nicht) und in Alkalien löslich ist. Die Lösungen in Säuren enthalten Platinisalze, die stark hydrolytisch gespalten sind, aber doch vermutlich ein wenig Platiniion, $Pt^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$, enthalten; sie sind gelbbraun gefärbt. Die alkalischen Lösungen enthalten Platinate, d. h. Salze der Säure H_2PtO_3, von denen einige im festen Zustande hergestellt worden sind.

Schwefelwasserstoff fällt aus den Lösungen der Platiniverbindungen langsam schwarzes Schwefelplatin, das in überschüssigem Alkalisulfid unter Bildung einer Thioplatinsäure mit dunkelbrauner Farbe löslich ist.

Aus den Verbindungen des Platinichlorions entstehen durch Reduktionsmittel Verbindungen des Platinochlorions, PCl_4''. So erhält man aus Kaliumplatinichlorid durch Erwärmen des wässerigen Breies mit Kupferchlorür eine dunkle Lösung, aus welcher dunkelrote Krystalle des in Wasser löslichen Salzes K_2PtCl_4 anschiessen. Die freie Säure ist nur in Lösung bekannt; das Anion $PtCl_4''$ ist rubinrot gefärbt. Das Kaliumsalz dient in der Photographie zur Herstellung der aus metallischem Platin bestehenden Platinotypien. Es wird zu diesem Zweck zusammen mit Ferrioxalat auf Papier getragen und belichtet; im Lichte wird das Ferrisalz zu Ferrosalz reduziert (S. 593). Wenn man das Papier hernach durch eine Lösung von Kaliumoxalat zieht, so findet eine Reduktion des Platins an den Stellen statt, wo die Lichtwirkung eingetreten war, und man erhält ein Positiv in grauschwarzer Farbe, das entsprechend der Beständigkeit des metallischen Platins gegen Luft und Licht sehr widerstandsfähig ist. Auch kann man mit einer schwach sauren Lösung von Kaliumplatinochlorid Silberbilder in Platinbilder verwandeln oder mit Platin „tonen“.

Durch Alkalien wird aus den Lösungen der Platinochloride schwarzes Platinohydroxyd ausgeschieden, das keine sauren Eigenschaften hat.

Platinchlorür, $PtCl_2$, wird durch Erhitzen der Platinchlorwasserstoffsäure auf 250° bis 300°, sowie durch Erhitzen von Platinschwamm im Chlorstrome auf gleiche Temperatur gewonnen. Es ist ein grünbraunes Pulver, das sich nicht in Wasser, leicht in Salzsäure löst; mit letzterer bildet es Platinochlorwasserstoffsäure.

Leitet man über Platinchlorür Kohlenoxyd, so entstehen sehr merkwürdige Verbindungen, welche die beiden Bestandteile im Verhältnis 1 : 1, 1 : 2 und 1 : 3 enthalten. Die erste ist bereits bei etwa 250° unzersetzt flüchtig und bildet darin einen auffallenden Gegensatz zu allen anderen Platinverbindungen, die nicht flüchtig sind, bez. sich in der Hitze zersetzen. Es sind gelbe bis gelbrote krystallinische Stoffe.

Lässt man eine Lösung von Kaliumplatinochlorid mit Kaliumnitrit in der Wärme stehen, so krystallisiert bald das Kaliumplatonitrit, $K_2Pt(NO_2)_4$, in farblosen, ziemlich schwerlöslichen Krystallen aus. Auch die freie Säure $H_2Pt(NO_2)_4$ ist dargestellt worden. Die Salze nehmen leicht noch zwei Verbindungsgewichte Halogen auf.

Von den zahlreichen weiteren Reihen komplexer Verbindungen, die das Platin bildet, seien hier nur noch die Ammoniakverbindungen und die des Cyans erwähnt. Die Ammoniakverbindungen gehören zwei Reihen an, die den Platino- und den Platiniverbindungen entsprechen. Sie haben die empirische Zusammensetzung zwei-, bez. vierwertiger Salze des Platins, die ausserdem mit ein bis vier Verbindungsgewichten Ammoniak NH_3, oft neben Wasser, verbunden sind. Im übrigen zeigen sie spezifische Eigenschaften, zum Zeichen, dass sie die Salze neuer Kationen sind, in denen weder das Ammoniak, noch das Platin seine gewöhnlichen Reaktionen zeigt. Diese Verbindungen sind den entsprechenden des Kobalts (S. 622) sehr ähnlich, insbesondere auch darin, dass die vorhandenen Halogene und Säurereste nur teilweise als Ionen abgespalten werden, zum Teil aber feste Bestandteile des Kations bilden. Von mehreren sind die Hydroxyde dargestellt worden, welche in Wasser lösliche, stark basisch reagierende Stoffe sind. Wegen der Auffassung dieser Verbindungen vgl. S. 623.

Die komplexen Verbindungen mit Cyan leiten sich von der Platinocyanwasserstoffsäure, $H_2Pt(CN)_4$, ab. Das Kaliumsalz entsteht beim Auflösen von Platinchlorür in Cyankaliumlösung, auch beim Schmelzen von Cyankalium mit Platinschwamm; es ist ein hellgelbes Salz, das einen blauen Oberflächenschiller hat. Die Baryumverbindung entsteht, wenn man Platinchlorür und Baryumkarbonat mit Wasser anrührt und in die heisse Flüssigkeit Blausäure einleitet. Es ist ein lebhaft gelbes Salz mit violettbraunem Oberflächenschiller. Das auf ähnliche Weise herzustellende Magnesiumsalz ist purpurrot mit grünem Metallglanz, wie denn die Eigenschaft der von der Krystallgestalt abhängigen Oberflächenfarben allen Salzen dieser Reihe zukommt. Die Baryumverbindung zeigt ausserdem in ausgeprägtester Weise die Erscheinung der Fluorescenz, und zwar verwandelt es nicht nur die gewöhnlichen ultravioletten Strahlen in sichtbares Licht, sondern auch Röntgen- und Uranstrahlen (S. 743), und wird dementsprechend angewendet.

Durch verdünnte Schwefelsäure gewinnt man aus der Lösung des Baryumsalzes die freie Platinocyanwasserstoffsäure, die in Lösung farblos

ist, im festen Zustande aber je nach ihrem Wassergehalte verschiedene glänzende Farben zeigt.

Die Salze dieser Reihe nehmen leicht zwei Verbindungsgewichte Halogen auf, welche nur locker gebunden sind; die entsprechenden Verbindungen krystallisieren gleichfalls meist gut.

Palladium. Das Palladium wurde 1803 in Platinerz von Wollaston aufgefunden. Es ist von den Platinmetallen das am wenigsten edle, da es sich schon leicht in Salpetersäure auflöst. In seinen Verbindungsverhältnissen ist es dem Platin ähnlich, da es zwei- und vierwertige Verbindungen bildet; doch sind hier die zweiwertigen die beständigeren.

Metallisches Palladium hat eine Dichte von 11·8 und schmilzt bei 1500°. Es ist ein dem Platin ähnliches Metall, das die besondere Eigenschaft hat, sich reichlich mit Wasserstoff zu einer metallisch aussehenden Verbindung zu vereinigen, deren Natur noch nicht genügend aufgeklärt ist. Die Verbindung beider Stoffe findet am schnellsten bei 100° statt und verläuft ausserdem um so schneller, je feiner verteilt das Metall ist. Es werden im letzteren Falle etwa 800 Volume Wasserstoff von einem Volum Metall aufgenommen. Noch mehr Wasserstoff wird aufgenommen, wenn man das Metall als Kathode in verdünnter Schwefelsäure verwendet; dann ist die Gasaufnahme um so grösser, je stärker der Strom ist; ein Teil des so aufgenommenen Wasserstoffs entweicht indessen unmittelbar nach der Unterbrechung des Stromes, während ein anderer Teil beständiger gebunden ist. Wird die Temperatur gesteigert, so zerfällt das Wasserstoffpalladium wieder in seine Bestandteile, doch folgt es nicht dem gewöhnlichen Dissociationsgesetz, nach welchem der Druck von dem Zersetzungsgrade unabhängig ist; hier findet eine Abhängigkeit statt.

Der vom Palladium aufgenommene Wasserstoff wirkt sehr kräftig reduzierend, und man hat ihm daher oft einen besonderen Zustand zugeschrieben. Doch handelt es sich hier wieder nur um eine katalytische Reaktionsbeschleunigung, wie beim Platin.

* Stellt man Voltasche Ketten zusammen, welche Wasserstoff neben verschiedenen Metallen, wie Gold, Platin oder Palladium enthalten, so zeigt sich keine elektromotorische Kraft, wenn überall Wasserstoff im Überschuss ist. Dies ist ein Beweis dafür, dass das chemische Potential des Wasserstoffs durch das Palladium nicht gesteigert wird.

Von den chemischen Verbindungen des Palladiums sei das Palladonitrat, $Pd(NO_3)_2$, erwähnt, das beim Auflösen des Metalls in Salpetersäure entsteht. Es ist ein sehr zerfliessliches Salz, dessen Lösung dunkelbraun aussieht; man wird diese Farbe dem Palladoion $Pd^{\cdot\cdot}$ zuschreiben dürfen. Durch Alkalikarbonate entsteht in diesen Lösungen unter Entwickelung von Kohlendioxyd Palladohydroxyd als dunkelbrauner Niederschlag, der nur schwierig durch Glühen in Metall und Sauerstoff zerfällt. Mit Jodion tritt Palladoion zu einer dunkelbraunen, in Wasser

äusserst schwer löslichen Verbindung zusammen. Da Brom und Chlorion keinen solchen Niederschlag geben, so kann man Palladonitrat als Reagens auf Jodion verwenden.

Löst man Palladium in Königswasser auf, so entsteht bei grossem Überschusse des letzteren eine Lösung von Palladichlorwasserstoffsäure, H_2PdCl_6, aus der man das Kaliumsalz in Gestalt eines schwerlöslichen Krystallpulvers von scharlachroten Oktaëdern gewinnen kann. Schon durch Erhitzen der sauren Lösung zum Sieden entweicht Chlor, und es entsteht die Palladochlorwasserstoffsäure, H_2PdCl_4, deren Kaliumsalz der entsprechenden Platinoverbindung (S. 760) sehr ähnlich ist.

Durch Abdampfen der Palladiumlösung in Königswasser zur Trockne erhält man unter Entweichen von Salzsäure und Chlor Palladiumchlorür, $PdCl_2$, das sich in Wasser mit rotbrauner Farbe löst.

Das Verbindungsgewicht des Palladiums ist $Pd = 106$.

Iridium. Das Iridium wird bei der Behandlung des Platinerzes mit Königswasser teils mit dem Platin gelöst, teils bleibt es mit Osmium legiert als Osmiridium, das durch Königswasser nicht angegriffen wird, im Rückstande. Das gelöste wird mit dem Platinsalmiak zusammen durch Chlorammonium ausgefällt und giebt sich schon bei verhältnismässig kleinen Mengen dadurch zu erkennen, dass der Platinsalmiak gelbrot bis rotbraun, statt hellgelb aussieht. Oft wird dieser Anteil Iridium in dem technisch angewendeten Platin belassen, da das Metall dadurch härter und widerstandsfähiger gegen chemische Einflüsse wird.

Reines Iridium schmilzt auch im Knallgasgebläse kaum und lässt sich nur schwer bearbeiten. Es hat die Dichte 22, die Härte des schwach angelassenen Stahls und wird auch von Königswasser nur langsam angegriffen; leichter, wenn es sich in feinverteiltem Zustande befindet. Durch schwaches Erhitzen des mit Kochsalz gemengten Metalls in einem Strome feuchten Chlors kann man es in das Natriumsalz der Iridiumchlorwasserstoffsäure überführen.

Das Iridium bildet drei Reihen von Verbindungen, in denen es sich zwei-, drei- und vierwertig bethätigt. Die zweiwertigen Verbindungen sind die unbeständigsten und sind wenig bekannt; die beiden anderen Reihen gehen sehr leicht ineinander über, so dass man kaum angeben kann, welche die beständigere von beiden ist. In beiden Reihen sind die typischen Verbindungen die komplexen Metallchlorionen: das dreiwertige Iridochlorion $IrCl_6'''$ und das zweiwertige Iridichlorion $IrCl_6''$. Das erste Anion ist grünbraun, das zweite dunkelrot. Der dem leichten Übergang der beiden Reihen ineinander entsprechende Farbwandel hat die Ursache zu dem Namen des Elements (von Iris, Regenbogen) gegeben.

Das Kaliumiridichlorid, K_2IrCl_6, ist ein dem Kaliumplatinchlorid in seinen Löslichkeitsverhältnissen ähnliches Salz, das in kleinen dunkelroten Oktaëdern krystallisiert und durch Behandeln eines Gemenges von fein-

zerteiltem Iridium und Chlorkalium mit einem feuchten Chlorstrome in schwacher Rotglut gewonnen wird. Das entsprechende Natriumsalz krystallisiert wie die Platinverbindung mit 6 H_2O und ist leichtlöslich. Durch Reduktion mit schwefliger Säure in saurer (oder mit Alkohol in basischer) Lösung entsteht unter Abspaltung von Chlor und Chlornatrium das Natriumiridochlorid, $Na_3IrCl_6 . 12 H_2O$, als ein sehr leicht lösliches Salz. Ebenfalls leichtlöslich ist das Kaliumsalz, das man aus der Iridiverbindung auf ähnliche Weise erhält. Durch Oxydationsmittel gehen beide wieder leicht in die höhere Reihe über.

Mit dem Ammoniak bildet das Iridium zahlreiche komplexe Basen, die denen des Platins ähnlich sind.

Das Verbindungsgewicht des Iridiums ist Ir = 193·0.

Rhodium. In einem ähnlichen Verhältnis, wie Palladium zu Platin, steht Rhodium zu Iridium. Es bildet wie dieses drei Reihen von Verbindungen; abweichend vom Iridium ist aber hier die höchste Reihe die unbeständigste. Dieses Herabrücken des Beständigkeitsgebietes nach den niederen Typen ist ganz ähnlich beim Palladium gegenüber dem Platin vorhanden und tritt in beiden Fällen bei dem Element niederen Verbindungsgewichtes auf.

Rhodium kommt im Platinerz in verhältnismässig geringer Menge vor. Es ist 1803 von Wollaston entdeckt worden und hat seinen Namen von der rosenroten Farbe seiner Salze erhalten.

Das metallische Rhodium ist weniger strengflüssig als Iridium, aber mehr als Platin. Es ist im reinen Zustande dehnbar und hat die Dichte 12. Das feinverteilte Metall hat sehr ausgeprägte katalytische Eigenschaften; es zerlegt z. B. Ameisensäure in wässeriger Lösung in Wasserstoff und Kohlendioxyd: $H_2CO_2 = H_2 + CO_2$, d. h. es beschleunigt diese spurenweise eintretende Reaktion so sehr, dass die Gase unter Aufschäumen entweichen. Auch andere organische Verbindungen werden in ähnlicher Weise verändert: ein Beweis, dass sehr viele dieser Stoffe unbeständige Verbindungen sind, die nur durch die Langsamkeit ihrer freiwilligen Umwandlung einen Anschein von Beständigkeit gewinnen.

Die bekanntesten Verbindungen des Rhodiums sind die des dreiwertigen Typus; es scheinen sich von diesem zwei verschiedene Rhodiumchlorwasserstoffsäuren, nämlich H_4RhCl_7 und H_3RhCl_6, abzuleiten; wenigstens sind Salze beider Typen bekannt. Die Alkalisalze sind mit schön roter Farbe in Wasser löslich.

Komplexe Ammoniakverbindungen sind auch beim Rhodium in ziemlich grosser Anzahl bekannt.

Das Verbindungsgewicht ist Rh = 103·0.

Osmium und **Ruthenium** unterscheiden sich sehr charakteristisch von den übrigen vier Platinmetallen durch ihre Fähigkeit, leichtflüchtige Sauerstoffverbindungen zu bilden, die schon, wenn auch langsam, durch

Erhitzen der Metalle an der Luft entstehen, und sich bei der Behandlung des rohen Platinerzes mit Königswasser mit den Wasserdämpfen verflüchtigen. Diese Verbindungen enthalten vier Verbindungsgewichte Sauerstoff auf eines des Metalls und verhalten sich nahezu als indifferente Stoffe; jedenfalls sind die sauren Eigenschaften der entsprechenden (für sich nicht bekannten) Hydroxyde nur sehr schwach entwickelt.

Osmium hat die Dichte 22·5 im krystallisierten Zustande und ist der dichteste aller bekannten Stoffe. Es ist nahezu unschmelzbar, sehr hart, in Königswasser unlöslich, geht aber durch Erhitzen im Sauerstoff langsam in das flüchtige Tetroxyd über. Durch Schmelzen mit Zink und Behandeln der Legierung mit Salzsäure erhält man es in feinzerteiltem Zustande als schwarzes, beim Erhitzen an der Luft zu Tetroxyd verglimmendes Pulver; aus Zinn dagegen in metallglänzenden Krystallen.

Das bei der Behandlung des Platinerzes zurückbleibende Osmiridium bildet harte, silberweisse Blättchen, die zur Herstellung der Spitzen an goldenen Schreibfedern, die sich beim Gebrauch nicht abnutzen, verwendet wird. Beim Aufschliessen mit Kochsalz und Chlor (S. 764) verflüchtigt sich das Osmium als Tetroxyd.

Osmiumtetroxyd ist eine weisse, leicht schmelzende krystallinische Masse, die sich langsam in Wasser löst und sich mit den Wasserdämpfen leicht verflüchtigt. Es hat einen starken, sehr unangenehmen Geruch, der an Chlor erinnert, und wirkt höchst giftig, da es von den Geweben zu metallischem Osmium reduziert wird, welches liegen bleibt und eine dauernde Reizung ausübt; insbesondere werden die Augen heftig angegriffen. Die Lösungen zeigen oxydierende Wirkungen, dagegen keine Säurereaktion; setzt man ein Alkali zu, so kann man hernach den grössten Teil des Tetroxyds abdestillieren, zum Zeichen, dass das entsprechende Salz starke Hydrolyse erfährt und sich deshalb nur in sehr geringer Menge bildet.

Wässerige Lösungen des Osmiumtetroxyds werden in der Histologie zum Fixieren tierischer Gewebe verwendet.

Die alkalischen Lösungen des Osmiumtetroxyds gehen durch vorsichtige Reduktion in die Salze der Osmiumsäure, H_2OsO_4, über, die weder für sich, noch als Anhydrid bekannt ist. Dass sich ein neues Anion gebildet hat, geht daraus hervor, dass die vorher farblose Flüssigkeit rotviolett geworden ist; auf Zusatz von Säuren aber spaltet sich die Osmiumsäure in Tetroxyd, das sich verflüchtigt, und das Hydroxyd des vierwertigen Osmiums, das sich als ein schwarzer Niederschlag absetzt, wenn man eine Sauerstoffsäure genommen hat; in Chlorwasserstoffsäure ist letzteres dagegen löslich.

Mit Chlor bildet das Osmium zwei Osmiumchlorwasserstoffsäuren, H_3OsCl_6 und H_2OsCl_6. Das erste Anion ist kirschrot, das zweite goldgelb gefärbt. Die Salze der zweiten Reihe entstehen beim Behandeln von Osmium und Chloralkalien mit feuchtem Chlor, die der ersten werden durch Reduktion jener gewonnen und sind unbeständig.

Schliesslich sind durch Reduktion der höheren Verbindungen noch Osmiumverbindungen eines zweiwertigen Typus gewonnen worden. Die zugehörigen Salze, in denen das Osmium als zweiwertiges Kation erscheint, sind dunkelblau gefärbt; sie oxydieren sich sehr leicht höher.

Das Verbindungsgewicht ist $Os = 191$.

Ruthenium wurde von Claus 1845 entdeckt. Es ist ein graues Metall von der Dichte 11, das sehr schwer schmilzt, doch leichter, als Osmium. Gegen Königswasser ist es ziemlich widerstandsfähig; durch Schmelzen mit Kali und Salpeter wird es unter Bildung von Kaliumruthenat angegriffen.

Destilliert man die erhaltene Lösung unter Einleiten von Chlor, so geht Rutheniumtetroxyd als eine gelbe krystallinische Masse über, die schon bei 26° schmilzt und gegen 100° siedet; doch erfolgen bei dieser Temperatur bereits leicht Explosionen. Es scheint sich in geringen Spuren auch beim Erhitzen des Metalls an der Luft zu bilden. Der Dampf ist gelb und sein Normalgewicht entspricht der Formel RuO_4. In Wasser löst es sich zu einer gelben Flüssigkeit, die unbeständig ist.

Mit Basen entstehen aus dem Tetroxyd unter Sauerstoffverlust zwei Reihen von Salzen, die dunkelgrünen Perruthenate, $MeRuO_4$, und die orangeroten Ruthenate, Me_2RuO_4; zwischen beiden besteht also dieselbe Beziehung, wie zwischen den Permanganaten und den Manganaten, und ihre gegenseitigen Umwandlungen finden auch unter ganz ähnlichen Verhältnissen statt, indem die letzteren in basischen Flüssigkeiten beständiger sind, die ersteren in sauren oder neutralen.

Mit Chlor bildet Ruthenium Verbindungen des zwei-, drei- und vierwertigen Typus; die beiden letzteren bilden Rutheniumchlorwasserstoffsäuren H_2RuCl_5 und H_2RuCl_6; erstere sind gelb, letztere rot.

Das Verbindungsgewicht des Rutheniums ist $Ru = 101{\cdot}7$.

Vierundvierzigstes Kapitel.

Die Wahl der Verbindungsgewichte und das periodische System.

Allgemeines. Während bisher die Frage, welches von den möglichen Multiplen des Verbindungsgewichtes eines jeden Elementes das zweckmässigste sei, nicht behandelt worden ist, gehen wir nun zu der Untersuchung über, ob sie überhaupt sich allgemein beantworten lässt.

Als nächstliegende Regeln, nach welchen die Verbindungsgewichte zu wählen wären, wird man offenbar die beiden aufstellen, dass erstens die Formeln so einfach wie möglich werden, und dass zweitens die ähnlichen Verbindungen auch ähnliche Formeln erhalten. Beide Regeln führen in vielen Fällen zu übereinstimmenden Ergebnissen, in anderen widersprechen sie sich.

So wird man nach dem Grundsatz der Einfachheit bei Elementen, die mit Sauerstoff nur eine einzige Verbindung bilden, das Verbindungsgewicht so wählen, dass die Verbindung je ein Verbindungsgewicht jedes Elements enthält. Dies ist beispielsweise beim Zink und Cadmium der Fall, deren Oxyde ZnO und CdO geschrieben werden. Dann wird man von den beiden Sauerstoffverbindungen des Kupfers nach dem zweiten Grundsatz der Ähnlichkeit das Kupferoxyd übereinstimmend mit dem Zinkoxyd formulieren, weil beide in ihren Verbindungen vielfache Ähnlichkeiten aufweisen. Daraus ergiebt sich, dass Kupferoxydul Cu_2O geschrieben werden muss.

Handelt es sich nun weiter um das Silberoxyd, so wird man nach dem Grundsatz der Einfachheit AgO schreiben und $Ag = 215{\cdot}8$ setzen. Dies widerspräche aber dem zweiten Grundsatze, denn die Silberverbindungen sind den Cuproverbindungen sehr ähnlich. Man hat also die Wahl, entweder den einen oder den anderen Grundsatz zu verletzen; beide gleichzeitig lassen sich nicht einhalten.

Ähnlich steht es mit dem Eisen und Aluminium. Eisenoxydul muss wegen seiner Ähnlichkeit mit Zinkoxyd und Kupferoxyd FeO geschrieben werden; daraus folgt für Eisenoxyd die Formel Fe_2O_3. Aluminium bildet nur eine Sauerstoffverbindung, müsste also nach dem Grundsatze der Einfachheit AlO geschrieben werden, indem man $Al = 40{\cdot}5$ setzt. Dann wird aber die unzweifelhaft sehr grosse Ähnlichkeit mit Eisenoxyd nicht berücksichtigt, und um diese zum Ausdruck zu bringen, muss man Al_2O_3 schreiben und den Grundsatz der Einfachheit verletzen.

Die widerspruchsfreie gleichzeitige Durchführung der genannten Grundsätze ist also nicht möglich und man muss sich oft darüber entscheiden, welchen von beiden man verletzen will. Im allgemeinen hat der Grundsatz der Ähnlichkeit den Vorzug.

Die Isomorphie. Indessen ist es nicht leicht, im gegebenen Falle über den berücksichtigenswerten Grad der Ähnlichkeit schlüssig zu werden. Auch Silberoxyd und Bleioxyd zeigen in ihren allgemeinen Verhältnissen, namentlich bezüglich der Löslichkeit ihrer Salze eine erhebliche Ähnlichkeit, und beide werden dennoch verschieden geschrieben, nämlich Ag_2O und PbO. Um hier zu bestimmteren Regeln zu gelangen, muss man auf die allgemeine „Ähnlichkeit" verzichten und irgend eine nachweisbare Eigenschaft als Grundlage wählen. Eine solche ist in der Isomorphie (S. 315) gegeben. Man wird also den Grundsatz aufstellen: die Verbindungsgewichte sind so zu wählen, dass isomorphe Stoffe übereinstimmende Formeln erhalten. Dieser Grundsatz lässt sich in der That widerspruchsfrei durchführen, und alle an den verschiedenen Stellen dieses Buches erwähnten isomorphen Paare und Gruppen haben auch übereinstimmende Formeln erhalten.

Ein ganz vollständiges System von Verbindungsgewichten lässt sich auf solche Weise indessen nicht aufstellen, da die isomorphen Gruppen meist auf einen engen Kreis beschränkt bleiben, und die vorhandenen

Beziehungen von Elementen, die verschiedenen Gruppen angehören (wie z. B. das Mangan), nicht ausreichen, um alle Gruppen zu verbinden. Man muss sich daher nach weiteren Hilfsmitteln umsehen.

Das Normalgewicht. Ein solches ist in dem Begriffe des Normal- oder Molekulargewichtes vorhanden, wenn man die Forderung aufstellt, dass alle Formeln, die einem Normalgewicht entsprechen, nur eine ganze Zahl von Verbindungsgewichten der Elemente enthalten sollen (S. 91). Das Normalgewicht ist eine aus der Gasdichte, oder aus der Erniedrigung des Gefrierpunktes, bez. Erhöhung des Siedepunktes (S. 162) abzuleitende Zahl, welche unabhängig von zweifelhaften Voraussetzungen rein erfahrungsmässig bestimmt werden kann, und die Frage, ob die genannte Bedingung erfüllt ist, lässt sich daher an allen Stoffen prüfen, die man in Gasgestalt beobachten, oder von denen man Lösungen herstellen kann. In der That sind auf solche Weise manche zweifelhafte Fälle entschieden worden. So war z. B. das Beryllium von vielen Forschern als ein Erdmetall aufgefasst worden und sein Chlorid war nach Analogie mit dem des Aluminiums $BeCl_3$ geschrieben worden, d. h. als Verbindungsgewicht war das mit $3 \times 35{\cdot}46$ Chlor verbundene Gewicht Beryllium oder 13·5 angenommen worden. Als es indessen gelang, die Dampfdichte des Berylliumchlorids zu bestimmen, ergab sich das Normalgewicht 80 dafür. Daraus geht hervor, dass nur zwei Verbindungsgewichte Chlor im Chlorberyllium enthalten sein können; das Verbindungsgewicht des Elements muss daher auf 9 gesetzt und das Chlorid $BeCl_2$ geschrieben werden.

Diese Betrachtungen führen natürlich sehr viel weiter, als die der Isomorphie allein, doch sind auch sie nicht ganz entscheidend. Es ist ja denkbar, wenn auch meist sehr unwahrscheinlich, dass ausser den Verbindungen, deren Normalgewichte bekannt sind, noch andere Verbindungen eines bestimmten Elements bestehen, deren Normalgewicht nur einen Bruchteil des aus den früheren abgeleiteten Verbindungsgewichts enthält. Das würde keinen Widerspruch gegen die anderen Verbindungen bedingen, sondern nur Anlass geben, in jenen Verbindungen mehrere Verbindungsgewichte des Elements anzunehmen. Aus den Normalgewichten kann man mit anderen Worten nur eine Grenze ableiten, oberhalb deren das Verbindungsgewicht nicht liegt, nicht aber beweisen, dass nicht als Verbindungsgewicht ein Bruchteil des bisherigen gewählt werden kann.

Die Atomwärme. Keinen solchen Zweifel lässt nun ein Gesetz übrig, welches 1818 von Dulong und Petit entdeckt und seitdem in vielen weiteren Fällen bestätigt worden ist. Es lautet, dass die auf ein Verbindungsgewicht bezogene Wärmekapazität der Elemente oder die Atomwärme gleich gross und zwar gleich rund 6 Kalorien oder 25 J für jeden Grad ist.

Unter der Wärmekapazität eines Körpers versteht man das Verhältnis der Wärmemenge, die man ihm zuführt, zu der Temperaturerhöhung, die er dadurch erfährt. Bringt man also die Wärmemenge Q in den

Körper hinein, und erhöht sich dadurch seine Temperatur um t^0, so ist seine Wärmekapazität $k = Q/t$. Diese Grösse k ist offenbar dem Gewichte des untersuchten Körpers umgekehrt proportional, denn die Temperaturerhöhung wird in demselben Verhältnis kleiner ausfallen, je grösser die Menge des Stoffes ist, die die gleiche Wärmemenge aufnimmt. Aber es hat sich auch ergeben, dass gleiche Gewichte verschiedener Stoffe sehr verschiedene Temperaturerhöhung durch die gleiche Wärmemenge erfahren. Da man die auf die Gewichtseinheit bezogene Wärmekapazität die spezifische Wärme genannt hat, so heisst dies mit anderen Worten, dass die spezifische Wärme der verschiedenen Stoffe verschieden ist. Betrachtet man aber nicht gleiche Gewichtsmengen, sondern Gewichte, die im Verhältnis der Verbindungsgewichte stehen, so haben diese Stoffmengen gleiche Wärmekapazität, wenn es sich um Elemente im festen Zustande handelt. Nennt man die auf das Verbindungs- oder Atomgewicht bezogene Wärmekapazität die Atomwärme, so heisst das Gesetz: die Atomwärme der festen Elemente ist gleich gross.

Dies Gesetz ist nicht allgemein gültig. Erstens gilt es, wie eben bemerkt, nur für den festen Zustand; flüssige und namentlich gasförmige Elemente sind ihm nicht unterworfen. Ferner gilt es aber auch nicht für alle festen Elemente, sondern nur für solche, deren Verbindungsgewicht nicht kleiner als 30 ist. Die Elemente unterhalb dieser Grenze haben eine im Sinne des Gesetzes zu kleine Atomwärme.

Ergebnis. Fragt man sich nun, wie sich diese verschiedenen Grundlagen für die Wahl der Verbindungsgewichte vereinigen lassen, soweit sie die gleichen Elemente betreffen, so ist zu antworten, dass sie gut miteinander übereinstimmen. Es lässt sich ein System von Verbindungsgewichten aufstellen, welches alle Isomorphiebeziehungen mit übereinstimmenden Formeln, alle Normalgewichte durch ganze Verbindungsgewichte auszudrücken gestattet, und nach welchem gleichzeitig die Atomwärmen der festen Elemente (mit Verbindungsgewichten oberhalb 30) durch annähernd gleiche Zahlen ausgedrückt werden. Es sind dies die Verbindungsgewichte, von denen in diesem Buche fortlaufend Gebrauch gemacht worden ist, und die gegenwärtig allgemein von den Chemikern aller Länder angenommen worden sind. Es ist nirgend in diesem Werke nötig gewesen, Formeln, welche wirklich gemessene Normalgewichte darstellen, mit Bruchteilen [1]) von Verbindungsgewichten zu schreiben; es ist ferner in allen Isomorphiebeziehungen Übereinstimmung der Formeln isomorpher Verbindungen vorhanden, und dass die Regel von Dulong und Petit erfüllt ist, geht aus der nachstehenden Tabelle hervor.

[1]) In einigen wenigen Fällen sind Bruchteile bei der Angabe von Krystallwassergehalt in Salzen geschrieben worden. Da sich Normalgewichte zur Zeit nur für Gase und Dämpfe, sowie für gelöste Stoffe bestimmen lassen, nicht aber für feste Stoffe, so ist also kein Widerspruch vorhanden.

Lithium	28	Molybdän	29
Beryllium	16	Ruthenium	26
Bor	18 bis 17	Rhodium	25
Kohlenstoff	3 bis 23	Palladium	27
Natrium	28	Silber	26
Magnesium	26	Cadmium	26
Aluminium	24	Indium	27
Silicium	16 bis 24	Zinn	27
Phosphor	23	Antimon	26
Schwefel	24	Tellur	25
Kalium	27	Jod	28
Calcium	28	Lanthan	26
Chrom	26	Wolfram	26
Mangan	28	Iridium	26
Eisen	26	Platin	26
Kobalt	26	Gold	26
Nickel	27	Osmium	26
Kupfer	25	Quecksilber	27
Zink	26	Thallium	28
Gallium	23	Blei	27
Arsen	26	Wismut	26
Selen	25	Thorium	27
Zirkonium	25	Uran	28

Das periodische System. Zu wiederholten Malen ist auf Regelmässigkeiten hingewiesen worden, welche zwischen den Verbindungsgewichten ähnlicher Elemente bestehen und welche meist die Form annahmen, dass die Unterschiede in den Zahlenwerten entsprechender Elemente verschiedener Gruppen annähernd gleich sind. Es entsteht die Frage, ob es sich hier um eine allgemeinere Regelmässigkeit handelt, und wie eine solche auszusprechen ist.

Die Antwort ist auf sehr verschiedenen Wegen gesucht worden; auf den einfachsten ist man wie gewöhnlich zuletzt gekommen. Ordnet man nämlich einfach die Elemente nach den Zahlenwerten ihrer Verbindungsgewichte ohne Rücksicht auf irgend welche anderen Umstände in eine Reihe, so ergiebt sich folgendes.

In dieser Reihe treten die ähnlichen Elemente immer in regelmässigen Zwischenräumen auf. Zerlegt man daher die Reihe in eine Anzahl von Abschnitten, so dass jeder Abschnitt mit einem Gliede einer bestimmten Familie anfängt, so zeigt sich auch die zweite, dritte u. s. w. Stelle dieser Abschnitte jedesmal mit einander entsprechenden Elementen besetzt.

Die nebenstehende Tabelle ist so entstanden, dass die durch die Werte der Verbindungsgewichte bestimmte Reihe der Elemente in solche Abschnitte zerlegt worden ist; diese Abschnitte sind dann untereinander gesetzt worden. Dadurch sind senkrechte Spalten entstanden, in welchen die ähnlichen oder verwandten Elemente untereinander zu stehen kommen.

0	I	II	III	IV	V	VI	VII	
He 4	Li 7	Be 9·1	B 11	C 12	N 14	O 16	F 19	—
Ne 20	Na 23	Mg 24·4	Al 27·1	Si 28·4	P 31·0	S 32·1	Cl 35·5	—
Ar 40	K 39·1	Ca 40	Sc 44·1	Ti 48·1	V 51·2	Cr 52·1	Mn 55·0	Fe 56, Ni 58·7, Co 59
Kr > 45	Cu 63·6	Zn 65·4	Ga 70	Ge 72	As 75	Se 79·1	Br 80·0	—
X > 65	Rb 85·4	Sr 87·6	Y 89	Zr 90·6	Nb 94	Mo 96·0	—	Ru 102, Rh 103, Pd 106
—	Ag 107·9	Cd 112	In 114	Sn 118·5	Sb 120	Te 127	J 126·9	—
—	Cs 133	Ba 137·4	La 138 etc.	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	Yb 173	—	Ta 183	W 184	—	Os 191, Ir 193, Pt 195
—	Au 197·2	Hg 200·3	Tl 204·1	Pb 206·9	Bi 208	—	—	—
—	—	—	—	Th 232	—	U 240	—	—

Die Spalten sind ausserdem abwechselnd gegeneinander etwas verschoben worden; wie man sieht, sind dadurch die einander besonders nahe stehenden Elemente besser in gegenseitige Beziehung gesetzt worden.

So finden wir in der mit 0 überschriebenen Spalte die sämtlichen Elemente des Argontypus wieder, welche sich durch ihre Unfähigkeit auszeichnen, chemische Verbindungen zu bilden. Unter I stehen einerseits die einwertigen Alkalimetalle, andererseits die einwertigen Schwermetalle Kupfer, Silber und Gold.

Unter II finden sich die zweiwertigen Erdalkalimetalle, daneben die zweiwertigen Schwermetalle der Zinkgruppe.

Unter III sind die Erdmetalle nebst den entsprechenden Schwermetallen Gallium und Indium verzeichnet.

Unter IV finden sich die vierwertigen Elemente. Die ersten Vertreter derselben haben bereits keinen Metallcharakter mehr, ebenso wie in der vorigen Gruppe im Bor das erste Nichtmetall auftrat; dann folgen die Metalle der Titangruppe einerseits, der Zinngruppe andererseits.

Die Spalte V enthält in ihrem oberen Teile wieder Nichtmetalle, die drei- und fünfwertig auftreten können; im unteren Teile finden sich die entsprechenden drei- und fünfwertigen Metalle.

Spalte VI bringt zwei- und sechswertige Elemente; der nichtmetallische Charakter lässt sich weiter hinunter verfolgen.

Spalte VII endlich enthält die typischen Nichtmetalle, die Halogene, die einerseits einwertig, andererseits bis siebenwertig auftreten können.

Die letzte Spalte endlich enthält die beiden Familien der Eisenmetalle und der Platinmetalle, die sich dem übrigen System nicht vollkommen einreihen.

In allen diesen Spalten bemerkt man die allgemeine Regel, dass die basischen Eigenschaften (d. h. die Neigung, Kationen zu bilden) mit steigendem Verbindungsgewicht zunehmen; die anionenbildende Fähigkeit nimmt dagegen ab.

Aus der Tabelle ist ersichtlich, dass sie nicht vollständig ist, sondern dass sich an vielen Stellen Lücken befinden. Dies kann nicht anders sein, denn nichts berechtigt zu der Annahme, dass bereits alle vorhandenen Elemente entdeckt und untersucht seien. Doch ist es immerhin beachtenswert, dass bis zum Verbindungsgewicht 140 fast kein Element mehr fehlt. Hier beginnt eine grosse Lücke, und erst zwischen 170 und 240 ist wieder einige Vollständigkeit vorhanden. Zu der Zeit, als um 1860 durch Newlands, L. Meyer und Mendelejew die eben dargelegten Gesetzmässigkeiten entdeckt wurden, fehlten viel mehr von den Elementen, und es war möglich, nach dem Gesetze der Ähnlichkeit die Eigenschaften solcher Elemente mit ziemlich grosser Annäherung vorauszusagen, deren Plätze leer waren. In solcher Weise führte namentlich Mendelejew die Vorausbestimmung der Eigenschaften noch unbekannter Elemente durch, und die nachträglich erfolgten Entdeckungen derselben bestätigten die meisten derartigen Vorausbestimmungen auf das beste.

Ausser den allgemeinen chemischen Bindungsverhältnissen stellt die Anordnung der Elemente nach der Grösse ihrer Verbindungsgewichte auch noch eine ziemlich vollständige Systematik der physikalischen Eigenschaften sowohl der freien Elemente wie ihrer entsprechenden Verbindungen dar. So gelangt man, wenn man die horizontalen Reihen stetig verfolgt, aus dem Gebiete der Metalle durch regelmässige Übergänge zu den Nichtmetallen, um beim Beginn einer neuen Reihe wieder mit den Metallen anzufangen.

Die gesamte Reihe zerfällt dadurch in eine Anzahl von Perioden, und die ganze Systematik hat daher den Namen des periodischen Gesetzes erhalten. Am deutlichsten erkennt man den periodischen Charakter, wenn man bestimmte Eigenschaften der Elemente graphisch darstellt. Fig. 122 giebt eine derartige Darstellung zweier Eigenschaften, des Atomvolums[1]) und des Schmelzpunktes, wieder.

Ähnliche Formen ergeben die meisten Eigenschaften der freien Elemente, soweit sie messbar sind, so dass man allgemein ausgesprochen hat: die Eigenschaften der Elemente sind periodische Funktionen ihrer Verbindungsgewichte.

Dieselben Verhältnisse zeigen sich an vergleichbaren Verbindungen, z. B. den Oxyden, Chloriden, Sulfiden u. s. w. in Bezug auf ihre verschiedenen Eigenschaften. Man vergleiche z. B. die Löslichkeitsverhältnisse der Chloride der Elemente und allgemein ihr Verhalten zum Wasser an der Hand der Tabelle.

Die Form der hier behandelten Gesetzmässigkeiten führt endlich zu der Vorstellung, dass die Zahlenwerte der Verbindungsgewichte selbst untereinander in gesetzmässigen Beziehungen stehen müssten. Der nächstliegende Gedanke ist, dass die Glieder durch konstante Unterschiede ihrer Verbindungsgewichte gekennzeichnet wären. Indessen überzeugt man sich alsbald, dass nicht mehr als eine rohe Annäherung an eine solche Beziehung vorhanden ist. Der Unterschied zwischen den entsprechenden Elementen der ersten und zweiten Horizontalreihe beträgt beispielsweise 16, 16, 15·3, 16·1, 16·4, 17·0, 16·1, 16·5, ist also ziemlich konstant, wenn auch die Verschiedenheiten weit über die möglichen Fehler in den Bestimmungen der Verbindungsgewichte hinausgehen. Die dritte und vierte Reihe ergiebt aber die Unterschiede 25, 24·5, 25·4, 27·9, 23·9, 23·8, 27·0, 25·0, also weit grössere, unregelmässige Schwankungen. Eine vollständige Tabelle der vorhandenen Differenzen zeigt, dass in der That keine ersichtliche Regelmässigkeit hier besteht, und so bleibt in diesen Zahlen ein Element des Zufälligen, d. h. Unbekannten, das man noch nicht hat überwinden können.

---

[1]) Unter Atomvolum versteht man das Produkt der Räumlichkeit mit dem Verbindungsgewicht. Es stellt gemäss der Definition der Räumlichkeit (S. 29) den in ccm gemessenen Raum dar, welchen das in Grammen gemessene Verbindungsgewicht des betreffenden Elements einnimmt.

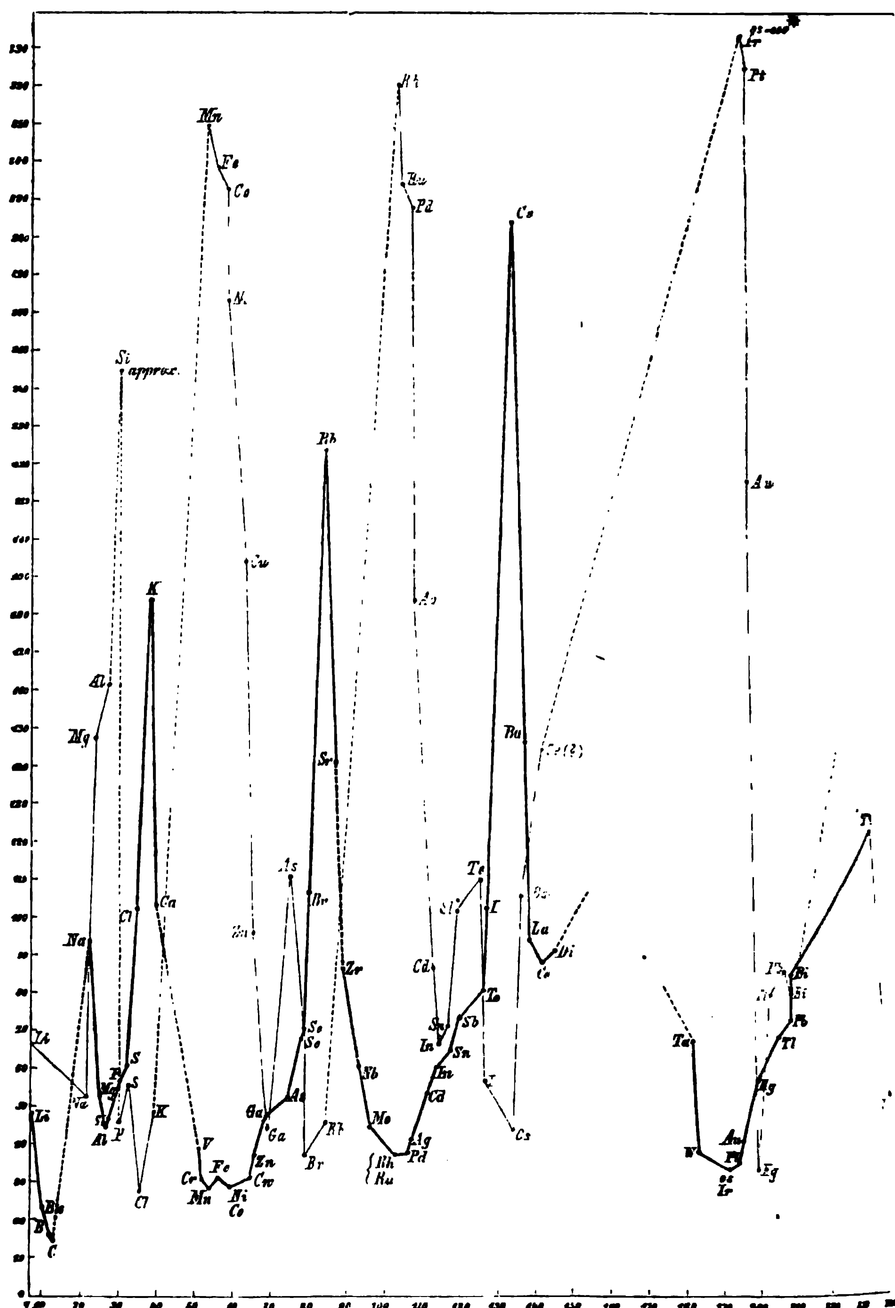


Fig. 122. Die starke Linie giebt Atomvolume, die schwache Schmelzpunkte in absoluter Temperatur an. Die Ordinate der Atomvolume sind mit 4 multipliziert, die der Schmelzpunkte mit 7 dividiert. Der mit * bezeichnete Punkt liegt 66 Teilstriche höher.

Hiermit hängt zusammen, dass man in zwei Fällen, nämlich bei Argon-Kalium- und Tellur-Jod, sogar das Prinzip der strengen Reihenfolge nach der Grösse der Verbindungsgewichte hat verletzen müssen, um nicht mit den Thatsachen in Widerspruch zu geraten, denn in beiden Fällen geht von zwei naheliegenden Verbindungsgewichten nicht das kleinere, sondern das grössere voran. In beiden Fällen ist die allgemeine Stellung der Elemente so unzweifelhaft, dass man nie unsicher gewesen ist, welcher Ort ihnen in der Tabelle anzuweisen sei; die Hoffnung aber, durch genauere Bestimmung der Verbindungsgewichte die erwartete Reihenfolge herzustellen, hat sich nicht bestätigt.

Auch ist nicht zu leugnen, dass manche Anordnungen in der Tabelle vorkommen, die dem chemischen Verhältnisse nicht sehr gut entsprechen. So finden sich z. B. Kupfer und Quecksilber, die eine so grosse chemische Ähnlichkeit haben, in verschiedenen Spalten; ebenso Baryum und Blei, Thallium und Silber. So liessen sich noch andere Punkte anführen, in denen die durch das periodische System gegebene Anordnung nicht eben die natürlichste ist.

Fragt man, wie man sich diesen und ähnlichen Unvollkommenheiten des periodischen Systems gegenüber zu stellen hat, so ist zu sagen, dass es sich hier nicht um ein Naturgesetz im strengen Sinne, sondern um ein Klassifikationsprinzip für eine nicht sehr bestimmte Sache handelt. Das, was wir den chemischen Charakter eines Elements nennen, und zur Abschätzung seiner Ähnlichkeiten und Unterschiede anderen Elementen gegenüber benutzen, setzt sich aus der Gesamtheit der uns bekannten chemischen Vorgänge, deren dies Element und seine Verbindungen fähig sind, zusammen. Nun muss aber sofort zugestanden werden, dass unsere Kenntnis dieser Vorgänge unvollständig und höchst einseitig ist. Unvollständig schon wegen der Begrenztheit alles menschlichen Wissens. Einseitig aber in höchstem Masse, weil wir unter allen möglichen chemischen Vorgängen die bei mittleren und wenig erhöhten Temperaturen erfolgenden unverhältnismässig eingehender kennen gelernt haben, als z. B. die Vorgänge bei viel höheren Temperaturen. Eine weitere sehr grosse Einseitigkeit liegt in der Bevorzugung der chemischen Vorgänge in wässerigen Lösungen, welche die besonderen Eigenschaften der grossen Klasse der salzartigen Verbindungen uns nahe gelegt haben. Ihre *technische* und *physiologische* Bedeutung ist allerdings weit grösser, als die der anderen Vorgänge; in *systematischer* Beziehung aber sollten sie nicht bevorzugt werden, wenn es sich um ein allseitiges Urteil handelt. Wir kennen, um ein Bild zu brauchen, von dem grossen Organismus der chemischen Thatsachen nur einen gewissen, zum Teil ziemlich willkürlich geführten Querschnitt, während der übrige Körper uns fast ganz fremd geblieben ist. Es darf uns daher nicht wundern, wenn wir die den ganzen Organismus beherrschenden Gesetze an diesem zufälligen Querschnitt noch nicht zu übersehen vermögen.

Register.

V. G. = Verbindungsgewicht.

B.

C.

D.

E.

F.

G.

H.

I. J.

K.

L.

M.

N.

O.

P.

Q.

R.

S.

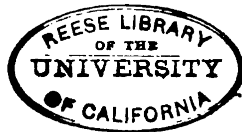
T.

W.

X.

Y.

Z.



Druck von Pöschel & Trepte in Leipzig.

fm
fm

F	19	14
Cl	35.5	45
Br	80	47
I	127	